Über

Reaktionsprodukte aus Phtalsäureanhydrid und 1-Phenyl-3-methyl-5-Pyrazolon.

Willy Nicolaus.

Über

Reaktionsprodukte aus Phtalsäureanhydrid und 1-Phenyl-3-methyl-5-Pyrazolon.

Von der
Kgl. Technischen Hochschule zu München
zur Erlangung der Würde eines
DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
(Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Vorgelegt von
Diplomingenieur
Willy Nicolaus
aus **Ronsberg.**

Referent:
Prof. Dr. Andreas Lipp.

Korreferent:
Prof. Dr. Gustav Schultz.

Tag der Annahme der Dissertation: 16. April 1913.
Tag der mündlichen Prüfung: 24. April 1913.

München
Buchdruckerei J. Fuller, Weinstrasse 3
1913.

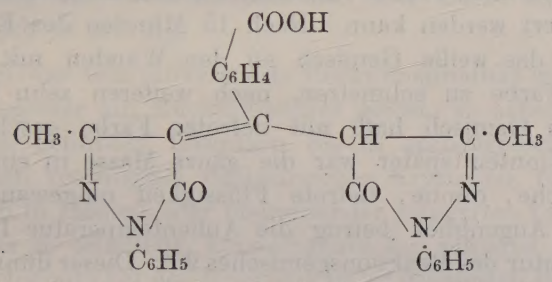
Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit und Verehrung gewidmet.

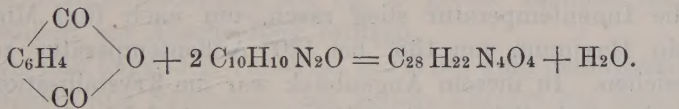
Vorliegende Arbeit wurde im organisch-chemischen Laboratorium der K. Technichen Hochschule zu München ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Andreas Lipp für das mir stets bewiesene große Entgegenkommen, wie auch Herrn Professor Dr. Georg Rohde, auf dessen Anregung und unter dessen Leitung diese Arbeit entstand und der mir in liebenswürdigster Weise seine reichen Erfahrungen zuteil werden ließ, herzlich zu danken.

Die Beobachtung des Vorganges, daß Phtalsäureanhydrid mit 1-Phenyl-3-methyl-5-Pyrazolon unter Bildung eines roten Körpers reagiert, verdanken wir L. Knorr[1]). Nach Untersuchungen von M. Bauer[2]) hat derselbe die empirische Zusammensetzung $C_{28}H_{22}N_4O_4$ und die Konstitution



Er ist also entstanden durch Kondensation eines Moleküls Phtalsäureanhydrid mit 2 Molekülen Phenylmethylpyrazolon unter Wasseraustritt gemäß der Gleichung:



Schmilzt man Phtalsäureanhydrid und Phenylmethylpyrazolon bei 120° C (Temperatur im Ölbad gemessen) zusammen, so erhält man nach dem Erkalten eine je nach dem Verhältnis von angewandtem Phtalsäureanhydrid zu angewandtem Phenylmethylpyrazolon verschieden, ziegelrot bis orangegelb, gefärbte Reaktionsmasse. Zur Versinnbildlichung der dabei stattfindenden Vorgänge seien die Beobachtungen angegeben, die ich bei Ausführung einer Schmelze 1 : 1 machte.

200 gr Phenylmethylpyrazolon wurden mit der äquimolekularen Menge Phtalsäureanhydrid, das im geringen

[1]) L. Knorr, Ann. 238, 157 (1887).

[2]) M. Bauer, Dissertationsarbeit, S. 19.

Überschuß angewandt wurde (177 gr statt 170 gr), innig gemischt in einem Erlenmeyerkolben, der dadurch bis zu etwa ein Drittel gefüllt war, durch ein Paraffinbad von 120° C erhitzt. Der Erlenmeyerkolben, in dem ein Thermometer zum Messen der Innentemperatur steckte, wurde deshalb als Schmelzgefäß gewählt, weil bei seiner Anwendung ein Zusammenhalten der Wärme ermöglicht ist und auf diese Weise die beim Prozeß entwickelte Reaktionswärme sicherer konstatiert werden kann. Nach 15 Minuten des Erhitzens begann das weiße Gemisch an den Wänden mit orangegelber Farbe zu schmelzen, nach weiteren zehn Minuten war das Gemisch halb mit tiefroter Farbe geschmolzen, sechs Minuten später war die ganze Masse in eine leicht bewegliche, dünne, tiefrote Flüssigkeit umgewandelt; in diesem Augenblick betrug die Außentemperatur 120°, die Temperatur des Reaktionsgemisches 90°. Dieser dünnflüssige Zustand dauerte 25 Minuten, während welcher die Innentemperatur allmählich auf 120° stieg. Nun setzte eine Krystallisation ein, die Masse wurde trüb und dickflüssig und die Innentemperatur stieg rasch, um nach fünf Minuten ein Maximum von 133° bei 120° Außentemperatur zu erreichen. In diesem Augenblick war die Krystallisation beendet und die vor fünf Minuten noch leicht bewegliche Flüssigkeit war in einen dicken Brei umgewandelt. Das nun folgende Erhärten der Schmelze zeigte das Ende der Reaktion an, die Innentemperatur sank nach 40 Minuten auf 120°, nach weiteren 40 Minuten war das Erhärten vollständig. Damit war der Prozeß beendet, während dessen Phtalsäure wegsublimierte. Das im Paraffinbad erkaltete Reaktionsprodukt nahm beim Erhärten rotgelbe bis schließlich gelbrote Farbe an und war pulverisiert rein gelb.

Die Bildung eines gelben Reaktionsproduktes bei Ausführung der Kondensationsschmelze im Verhältnis 1 : 1 und 2 : 3 wurde schon früher erkannt, fand jedoch keine weitere Beachtung. Um das überschüssig angewandte Phtalsäureanhydrid wegzulösen, kochte man vielmehr die fein pulverisierte Schmelze wiederholt mit Wasser aus, bewirkt aber

dadurch gleichzeitig eine Umwandlung des gelben Reaktionsproduktes in einen roten Körper von der schon erwähnten empirischen Zusammensetzung $C_{28}H_{22}N_4O_4$. Noch H. Müller[1]) vermutet in dem gelben Reaktionsprodukt eine Modifikation des oben erwähnten roten Körpers, der in der Folge mit S_I bezeichnet sei. Untersuchungen von Rohde[2]) die ich fortgesetzt habe, zeigten jedoch, daß es eine Phtalsäureverbindung des roten Körpers ist. Der Kürze halber bezeichne ich es mit S_{Ig}.

Wird das fein pulverisierte Reaktionsprodukt in Aceton oder Essigester am Rückflußkühler gelöst, so scheiden die erkalteten gelbroten Lösungen S_{Ig} in orangegelben, meist zu Krusten vereinigten, flächenreichen Krystallen, bisweilen aber auch in kleinen, wirr übereinander gelagerten Lanzetten aus. Das so erhaltene, krystallisierte S_{Ig} schmilzt je nach der Geschwindigkei des Erhitzens unter Aufsteigen der roten Schmelzflüssigkeit glatt bei 202 bis 203°. Essigester und in hervorragendem Maße Aceton aus der Bisulfitverbindung sind Kristallisationsmittel, die S_{Ig} in großer Reinheit und unverändert zur Abscheidung bringen.

Die nun folgenden Versuche, sowie die wohl gelungenen Spaltungen und Synthesen des gelben Körpers S_{Ig} lassen ihn als eine Verbindung von S_I, dessen Schmelzpunkt je nach der Schnelligkeit des Erhitzens zwischen 208—213° liegt, und Phtalsäure erscheinen.

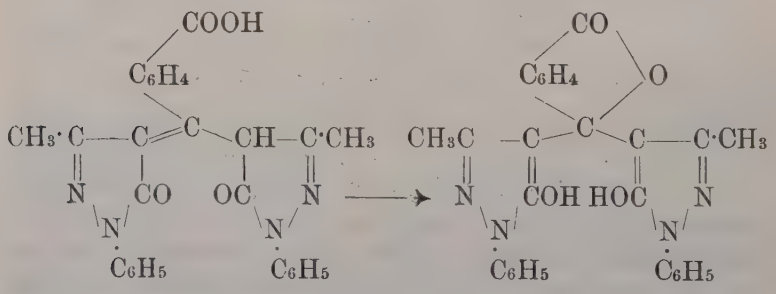
Chloroform löst S_{Ig} schwierig mit gelber Farbe, bringt aber rote Nadeln vom Schmelzpunkt 209°, also S_I, zur Abscheidung. Von Alkohol befreites Chloroform hingegen gibt anfangs kleine Mengen gelber Krystalle vom Schmelzpunkt 202°, also unverändertes S_{Ig}, beim Einengen der Flüssigkeit krystallisieren jedoch orangerote bis rote Krystalle vom Schmelzpunkt 208/209°, also S_I, aus. Ähnlich wie reines Chloroform verhalten sich auch Schwefelkohlenstoff und Benzol.

Lösungsmittel, die durch Metall ersetzbaren Wasserstoff

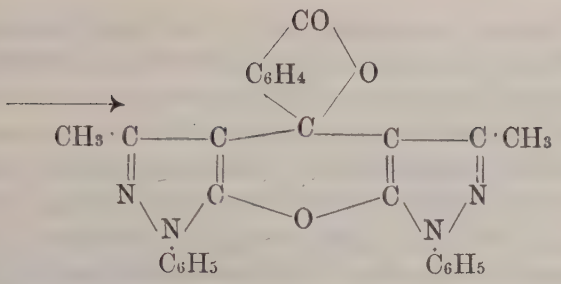
[1]) H. Müller, Dissert., S. 7, Techn. Hochschule München.
[2]) Schultz und Rohde, J. f. p. Ch., Band 87, S. 120.

besitzen, wie Eisessig, Methylalkohol, Äthylalkohol, Azetessigester spalten den gelben Körper bei Versuchen, ihn daraus umzukrystallisieren, raschestens in S_I und Phtalsäure. Dieselbe Spaltung tritt auch ein, wenn man S_{Ig} mit verdünnter oder concentrierter Salzsäure kocht, oder in Alkalien löst, sowie durch längeres Kochen von S_{Ig} mit Wasser. Da sich aber, wie spätere Untersuchungen lehren, S_I und Phtalsäure unter geeigneten Bedingungen wieder zu S_{Ig} ergänzen, so ist der gelbe Körper S_{Ig} als ein Derivat von S_I aufzufassen und der rote Körper S_I als Stammsubstanz.

Für sich allein ist S_{Ig} durchaus beständig und zeigt, selbst im Cumolbad erhitzt, keine Veränderung der Farbe und des Gewichts. In Essigsäureanhydrid löst es sich zu einer tiefroten Lösung, die auf Zusatz eines Tropfens concentrierter Schwefelsäure schwach gelb wird. Läßt man diese Lösung tropfenweise in Wasser einfließen, so scheidet sich ein gelbliches Öl aus, das allmählich fest wird. Aus Pyridin umkrystallisiert, schmolz das Produkt bei 261° und erwies sich dadurch als S_{III}[1]), das in analoger Weise aus S_I fast quantitativ zu erhalten ist. Im obigen Falle wird S_{Ig} durch Essigsäureanhydrid in seine Komponenten gespalten. Unter Verlust von einem Molkül Wasser geht dann S_I im Sinne des folgenden Schemas in S_{III} über:



[1]) H. Müller, Dissert. S. 15, Techn. Hochule München.



Die Elementaranalyse von S_{Ig} hatte folgende Ergebnisse:

1. 0,1957 gr S_{Ig} lieferten 0,479 gr CO_2 und 0,0811 gr H_2O.
2. 0,2310 » » » 0,5668 » » » 0,0976 » » .
3. 0,3045 » » » 0,7459 » » » 0,1224 » » .
4. 0,2858 » » » 0,7008 » » » 0,1145 » » .

Die Werte der Stickstoffbestimmungen waren folgende:

5. 0,3419 gr S_{Ig} gaben bei 719 mm Druck und 21° C 27,5 ccm feuchten N.
6. 0,3077 gr S_{Ig} gaben bei 722 mm Druck und 21° C 24,9 ccm feuchten N.
7. 0,1490 gr S_{Ig} gaben bei 722 mm Druck und 21° C 12,2 ccm feuchten N.

Diese Werte, in Prozenten ausgedrückt, gaben:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
C:	66,75	66,92	66,80	66,87	—	—	—
H:	4,64	4,72	4,50	4,48	—	—	—
N:	—	—	—	—	8,65	8,74	8,80

Die Mittelwerte aus diesen Zahlen sind:

C = 66,83 %; H = 4,58 %; N = 8,73 %.

Aus diesen Mittelwerten berechnet sich zwanglos eine Verbindung von der empirischen Zusammensetzung $C_{36}H_{28}N_4O_8$, die einem Körper S_I + Phtalsäure = $C_{28}H_{22}N_4O_4$ + $C_8H_6O_4$ in ihrer Zusammensetzung gleichkommt. Hiernach ist also der gelbe Körper S_{Ig} eine Verbindung von S_I und Phtalsäure, der für C = 67,08 %, H = 4,35 %, N = 8,7 % verlangt.

Läßt man S_{Ig} tagelang mit kaltem Wasser übergossen stehen, so findet keine Veränderung statt, ebenso auch nicht

bei stundenlangem Erwärmen auf dem Wasserbad mit Wasser auf 50—60° C. Wird S_{Ig} dagegen mit Wasser gekocht, so findet eine vollständige Zerlegung desselben in S_I und Phtalsäure statt. Folgender Versuch gibt davon Rechenschaft:

4,5 gr fein gepulvertes S_{Ig} wurden mit etwa 300 ccm Wasser im Paraffinbad am Rückflußkühler erhitzt; schon nach wenigen Minuten machte sich eine Rotfärbung des gelben Körpers bemerkbar. Nach zweistündigem Kochen unterbrach ich das Erhitzen, filtrierte den intensiv roten Körper ab und dampfte das schwach gelb gefärbte Filtrat ein. Dieses Auskochen wiederholte ich im Ganzen dreimal je $2^1/_2$—3 Stunden; der zurückbleibende rote Körper (3,2 g) erwies sich dann als reines S_I (Fp. bei raschem Erhitzen 213°). Von den vier gelb gefärbten, wässerigen Auszügen enthielten die beiden ersten die bei weitem wesentlichste Menge der abgespaltenen Phtalsäure, nämlich 1,1 g vom Schmelzpunkte 197°, die ich durch Sublimation identifizierte. Die beiden letzten Auszüge ergaben 0,02 gr bez. 0,04 gr gelbbrauner Rückstände von sehr fraglichem Schmelzpunkt. Die schwache Gelbfärbung der wässrigen Auszüge mag ihren Grund darin haben, daß Wasser stets aus den Glasgefäßen Spuren von Alkali aufnimmt, das S_I leicht löst; das dadurch entstehende Alkalisalz von S_I hinterbleibt dann beim Eindampfen der Lösungen im Rückstand. Die beim Auskochen zurückgebliebenen 3,2 gr S_I ergänzen sich mit der durch das wiederholte Auskochen in Lösung gegangenen Phtalsäure, 1,1 gr ziemlich genau zur angewandten Menge S_{Ig}, 4,5 gr. Durch Kochen mit Wasser ist also die Spaltung von S_{Ig} in seine Komponenten S_I und Phtalsäure nahezu quantitativ zu erreichen.

In gleicher Weise wie durch kochendes Wasser gelingt die Zerlegung von S_{Ig} auch durch Behandeln mit alkoholfreiem Chloroform. 1 gr pulverisiertes S_{Ig} wurde am Rückflußkühler mit alkoholfreiem Chloroform erhitzt. Es entstand eine goldgelbe Lösung neben einem weißen, in Chloroform unlöslichen Bodensatz. Nach dreistündigem Kochen filtrierte ich den letzteren ab; er erwies sich durch seinen Schmelz-

punkt (196°) und sein sonstiges Verhalten als Phtalsäure. Die gelbe Chloroformlösung, 12 Stunden am Rückflußkühler weiter erhitzt, erfuhr dadurch keine Veränderung, was mich veranlaßte, das Flüssigkeitsvolumen einzuengen. Einige Tropfen davon, auf dem Uhrglas verdunsten gelassen, sonderten an der Peripherie desselben einen harzigen, braunroten Rand ab, in welchem gelbe, federförmig angeordnete Nadeln eingebettet waren, während die Hauptmenge des Gelösten innerhalb dieses Randes in dunkelroten, derben Aggregaten auskrystallisierte, die aus S_I bestanden. Dieselben federförmigen Nadelbüschel, die eben erwähnt wurden, beobachtete ich in sehr geringer Menge auch, als ich reines S_I, das vier Stunden mit Wasser am Rückflußkühler erhitzt worden war, aus Chloroform umkrystallisierte. Diese bisher nicht bekannte Erscheinung muß daher auf einer Veränderung von S_I beruhen, die verstärkt auftritt bei stundenlangem Kochen von S_I mit Chloroform. Wegen ihres geringfügigen Auftretens konnten die federförmigen Nadelbüschel nicht weiter untersucht werden.

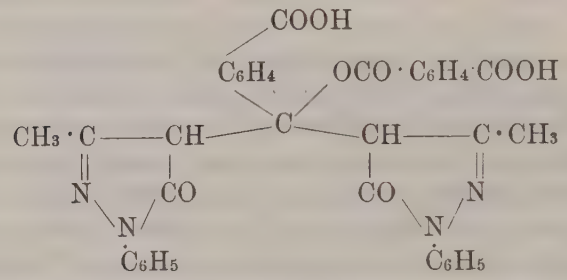
In gleicher Weise wie durch Chloroform wird S_{Ig} durch längeres Kochen mit Schwefelkohlenstoff oder Benzol in seine Komponenten S_I und Phtalsäure gespalten; in beiden Fällen konnte S_I ohne Schwierigkeiten identifiziert werden.

Von großem Interesse ist der folgende Versuch, indem er uns zeigt, daß die Spaltung von S_{Ig} unter geeigneten Versuchsbedingungen schon mit kaltem Wasser möglich ist.

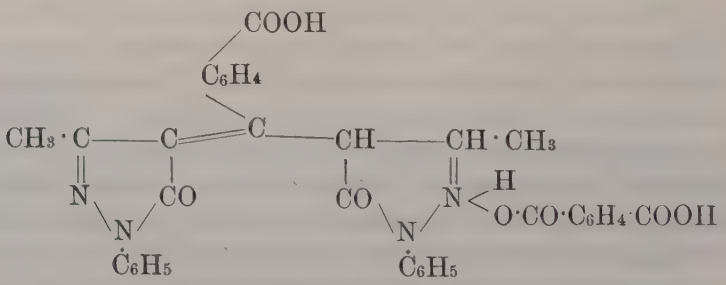
1 gr S_{Ig} wurde in etwa 100 gr Aceton aus der Bisulfitverbindung gelöst. Die kalte, gelbrote Lösung, in die ich tropfenweise die dreifache Menge kalten Wassers zufließen ließ, schied alsbald gelben Körper voluminös ab. Nachdem mehr als die gleiche Menge Wasser zugeflossen war, färbten sich die bisher gelben, dichten Flocken rot und nachdem das gesamte Wasser zugeflossen war, war die überstehende Flüssigkeit farblos mit einem Stich ins Gelbliche. Die roten Flocken erwiesen sich in ihrem Schmelzpunkt und in ihrem sonstigen Verhalten als S_I. Das Acetonwasser hinterließ eingedampft einen beinahe farblosen Rückstand vom Schmelz-

punkt 200°, der durch Sublimation glatt in Phtalsäureanhydrid vom Schmelzpunkt 129° überging, also Phtalsäure war.

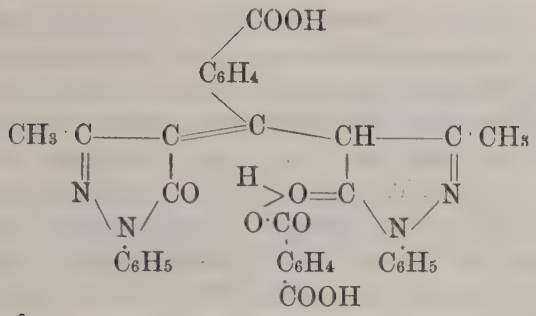
Aus diesen Spaltungen ist ersichtlich, daß S_I und Phtalsäure in S_{Ig} ziemlich lose aneinander gebunden sein müssen. Es schließt dies wohl von vornherein die Möglichkeit aus, S_{Ig} als Ester betrachten zu können im Sinne der Formel:



Läge in S_{Ig} tatsächlich ein Ester vor, so wäre zu erwarten, daß andere ein- und zweibasische organische Säuren mit S_I analoge Verbindungen liefern würden. Versuche, die ich zu diesem Zwecke mit Oxalsäure, Bernsteinsäure und Benzoësäure anstellte, indem ich äquimolekulare Mengen von S_I und diesen Säuren in Essigester löste und diese Lösungen dann vereinigte, führten jedoch zu negativen Ergebnissen; in allen Fällen erhielt ich die Komponenten unverändert zurück. Aus dem gleichen Grunde ist auch die Annahme eines Salzes von der Form



oder einer Oxoniumverbindung von der Form



zu verwerfen.

So bleibt als einzige Möglichkeit, S_{Ig} als eine molekulare Verbindung von S_I mit Phtalsäure zu betrachten, ähnlich der Pikrinsäure, die mit aromatischen Kohlenwasserstoffen schön krystallisierende Additionsprodukte bildet.

Es war nun noch von Interesse, zu prüfen, ob sich S_{Ig} in diesem Sinne durch Zusammenkrystallisierenlassen von S_I und Phtalsäure würde erhalten lassen. Zu diesem Zwecke wurde der folgende Versuch angestellt:

S_I und die äquimolekulare Menge Phtalsäure wurden getrennt in Essigester gelöst und die vereinigten Lösungen eine Stunde am Rückflußkühler erhitzt. Da sich beim Stehen über Nacht nichts ausgeschieden hatte, destillierte ich $^9/_{10}$ des Flüssigkeitsvolumens ab. Dabei erfuhr die rotgelbe Farbe der Lösung eine Aufhellung und nach kurzem Stehen schied die erkaltete Lösung reichliche Mengen goldgelben Körpers vom Schmelzpunkt 204° ab. Auch die weiteren Krystallisationen bestanden aus S_{Ig} (Fp. 203/204°).

Ebenso glatt gelang die Synthese von S_{Ig} aus S_I und Phtalsäure in Acetonlösung, wobei ganz entsprechende Wahrnehmungen gemacht wurden wie bei Ausführung der Synthese in Essigesterlösung.

Verhalten von S_{Ig} beim Erhitzen auf 218/220°.

3 gr S_{Ig} wurden im Fraktionierkölbchen, in dem ein Thermometer zum Messen der Innentemperatur steckte, bei 218/220° eine Stunde erhitzt. Bei 80—90° Innentemperatur

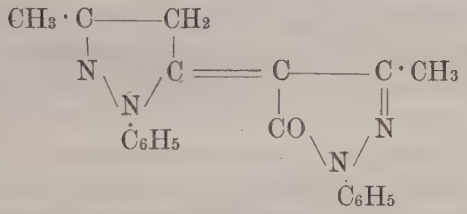
färbte sich S_{Ig} orangerot, bei 160—170° (Außentemperatur 197°) war es an den Wandungen des Kolbens teilweise mit braunroter Farbe geschmolzen, bei 175° (Außentemperatur 203°) war S_{Ig} eine tiefrote Schmelze. Das nun einsetzende Aufschäumen derselben, sowie das Aufsteigen und Übergehen von klaren Tröpfchen, die sich hauptsächlich an den kälteren Stellen des Kölbchens verdichteten, zeigten die Zersetzung von S_{Ig} an. Nach halbstündigem Erhitzen war eine Innentemperatur von 202—204° erreicht, die absublimierende Phtalsäure verdichtete sich in langen, gelbstichigen Nadeln im Halse des Kölbchens unterhalb des Ansatzes. Nachdem die Reakton beendet war, erhielt ich das Reaktionsgemisch noch eine Stunde auf einer Innentemperatur von 220° und ließ dann die tiefrote Schmelze im Paraffinbad erkalten.

Beim Erhitzen mit Alkohol ging die Schmelze zum Teil mit dunkelroter Farbe in Lösung, ein anderer Teil blieb als dunkelrotes Harz zurück. Vom Rückstand durch Abgießen getrennt, setzte die Lösung beim Erkalten graue, glitzernde Krystalle vom Schmelzpunkt 258° ab, ihr Filtrat solche vom Schmelzpunkt 252°. Das Filtrat hiervon hinterließ verdunstet einen dunkelroten Rückstand, den ich wiederholt mit kaltem Alkohol durchschüttelte. Schließlich blieben gelblich weiße Krystallblättchen zurück, die, aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 295° zeigten.

Die erstgenannten Krystallisationen vom Schmelzpunkt 258° und 252° erwiesen sich als noch etwas verunreinigter Mohr'scher Körper[1]) vom Schmelzpunkt 260°. Für die Identität dieser Krystalle mit dem Mohr'schen Körper sprachen folgende Tatsachen: Alkalilöslichkeit in der Kälte, Alkalikarbonatlöslichkeit in der Wärme, einheitliche Krystallisation — dünne Nadeln —, einheitlicher Schmelzpunkt (260°) und die Stollé'sche Permanganatreaktion: — eine kalte Lösung des Mohr'schen Körpers in Soda wird auf

[1]) Ber. 38/3 S. 2578/79, Mohr.
» » » 3030, Stollé.
László, Dissert., S. 53.

Zusatz von etwas Permanganat unter Trübung vorübergehend grün gefärbt, worauf fast unmittelbar unter Ausscheidung weißer Flocken Entfärbung eintritt. Die Konstitution des Mohr'schen Körpers wird durch die Strukturformel[1])



zum Ausdruck gebracht.

Die neben dem Mohr'schen Körper entstandene Substanz vom Schmelzpunkt 295° erwies sich als identisch mit einem schon früher von Mischilewitsch im ehemaligen organischen Laboratorium der hiesigen Hochschule erhaltenen Körper. Er krystallisiert aus Alkohol in gelblich-weißen, fächerförmig angeordneten, beiderseits abgespitzten, langen, selten schönen Prismen und schmilzt rein bei 295°. Im Gegensatz zum Mohr'schen Körper ist er alkaliunlöslich. Auch gegen Säuren verhält er sich, wenn dieselben verdünnt sind, indifferent. Durch konzentrierte Salzsäure konnten beim Erhitzen kleine Mengen in Lösung gebracht werden.

Die Elementaranalyse des Körpers, zu der mir ein noch von Mischilewitsch stammendes Produkt diente, hatte folgende Ergebnisse:

1. 0,2602 gr Subst. lieferten 0,7074 gr CO_2 und 0,1112 gr H_2O.
2. 0,2728 » » » 0,7438 » » » 0,1113 » »
3. 0,2399 » » » 0,6482 » » » 0,1024 » »

Die Werte der Stickstoffbestimmungen waren folgende:

4. 0,1853 gr Substanz ergaben bei 725 mm Druck und 21° C 23 ccm feuchten N.
5. 0,1851 gr Substanz ergaben bei 724 mm Druck und 21° C 23,2 ccm feuchten N.

Die Werte, in Prozenten ausgedrückt, ergaben:

[1]) Ber. 38/3 S. 2579, Mohr.

	1.	2.	3.	4.	5.
C:	74,15	74,36	73,70	—	—
H:	4,78	4,56	4,77	—	—
N:	—	—	—	13,31	13,57

Die Mittelwerte aus diesen Zahlen sind:

$C = 74{,}1\,\%$; $H = 4{,}70\,\%$; $N = 13{,}44\,\%$.

Aus diesen Mittelwerten der Analysenresultate berechnet sich eine Verbindung von der empirischen Zusammensetzung $C_{13}H_{10}N_2O$, welche $C = 74{,}3\,\%$, $H = 4{,}76\,\%$, $N = 13{,}33\,\%$ verlangt. Die nach der Gefrierpunktsmethode mit Naphtalin als Lösungsmittel ausgeführten Molekulargewichtsbestimmungen ergaben völlige Sicherheit für die Molekulargröße.

Bezeichnet man mit K die Konstante des betreffenden Lösungsmittels, mit p den Prozentgehalt der Lösung und mit t die Differenz der Gefrierpunkte vor und nach Eintragen der zu untersuchenden Substanz, so berechnet sich das Molekulargewicht aus der Formel:

$$M = K \cdot \frac{p}{t}.$$

K ist für Naphtalin = 69.

Die einzelnen Bestimmungen ergaben:

$$1.\ M = 69 \cdot \frac{1{,}486}{0{,}24} = 427.$$

$$2.\ M = 69 \cdot \frac{1{,}486}{0{,}22} = 466.$$

$$3.\ M = 69 \cdot \frac{1{,}486}{0{,}235} = 436.$$

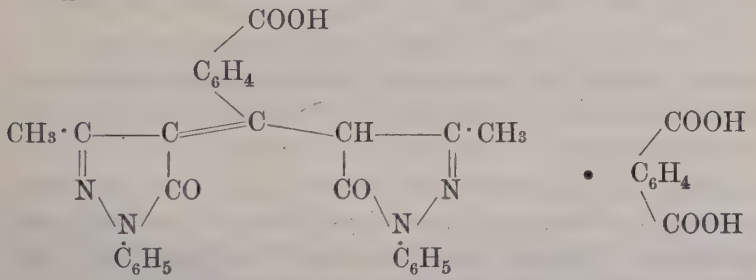
Das Mittel aus den Molekulargewichtsbestimmungen beträgt 443, mithin die empirische Zusammensetzung des untersuchten Körpers $C_{26}H_{20}N_4O_2$ entsprechend der theoretisch berechneten Molekulargröße 420.

Da S_{Ig} und S_I in innigem Zusammenhang stehen, indem S_{Ig} eine molekulare Verbindung von S_I mit Phtalsäure darstellt, war es von Interesse, das Verhalten von S_I, als der Stammsubstanz von S_{Ig}, beim Erhitzen auf 218/220° ebenfalls zu prüfen. Bei diesem Versuche traten ganz ähnliche Erscheinungen auf wie beim Erhitzen von S_{Ig} auf diese

Temperatur. An den kälteren Stellen des Kölbchens verdichteten sich wieder Wasser und Phtalsäureanhydrid, wenn auch letzteres der Natur der Sache nach in geringeren Mengen, und zurück blieb eine nach dem Erkalten ebenfalls dunkelrote, glasige Masse, die in analoger Weise mit Alkohol behandelt, Mohr'schen Körper vom Schmelzpunkt 260° und den eben beschriebenen Körper vom Schmelzpunkt 295° gab.

S_I.

Wie im vorigen Kapitel dargelegt wurde, entsteht beim Verschmelzen äquimolekularer Mengen von Phenylmethylpyrazolon und Phtalsäureanhydrid bei 120° C eine als S_{Ig} bezeichnete Substanz von der empirischen Zusammensetzung $C_{36}H_{28}N_4O_8$, welche als eine Molekularverbindung von der Form



aufzufassen ist. Da hiernach S_I die Stammsubstanz von S_{Ig} ist, erschien es möglich, direkt zu S_I zu gelangen, wenn man Phenylmethylpyrazolon und Phtalsäureanhydrid im Verhältnis 2 : 1 Molekül miteinander verschmilzt. Über den Verlauf einer derartigen Schmelze gibt der folgende Versuch Rechenschaft.

25 gr Phtalsäureanhydrid wurden mit der dimolekularen Menge Phenylmethylpyrazolon (59 gr) innig gemischt in einem Erlenmeyerkolben, den sie etwa ein Drittel füllten, durch ein Paraffinbad von 120° erhitzt; aus schon früher erwähnten Gründen wählte ich auch hier einen Erlenmeyerkolben als Schmelzgefäß, in dem zum Messen der Innen-

temperatur ein Thermometer steckte. Nach zehn Minuten langem Erhitzen (Außentemperatur 104°) begann das weiße Gemisch an den Wandungen des Kolbens mit orangeroter Farbe zu schmelzen, nach weiteren sechs Minuten war das Gemisch halb mit tiefroter Farbe geschmolzen, fünf Minuten später war die ganze Masse in eine leicht bewegliche, dünne, tiefrote Flüssigkeit umgewandelt; in diesem Augenblick betrug bei 122° Außentemperatur die Temperatur der Schmelze 97°. Dieser dünnflüssige Zustand dauerte auch hier 25 Minuten, während welcher die Innentemperatur rapid auf 124° stieg und 20 Minuten lang diese Höhe beibehielt. Nun setzte die Krystallisation ein, die Masse wurde trüb und dickflüssig, die Innentemperatur stieg auf 128°, um fünf Minuten lang auf diesem Maximum zu beharren. Während derselben begann das Erhärten der Schmelze, das das Ende der Reaktion anzeigte. 40 Minuten später war die Innentemperatur auf die Höhe der Außentemperatur (120°) herabgesunken und nach weiteren 30 Minuten war das Erhärten vollständig. Ich beobachtete also diesmal eine Steigung der Innentemperatur gegenüber der Außentemperatur um nur 8°. Die im Paraffinbade erkaltete Schmelze war tiefrot gefärbt und nur an wenigen Stellen rotgelb.

Die pulverisiert rotgelbe Reaktionsmasse (81 gr) unterwarf ich einer fraktionierten Krystallisation aus Essigester, in dem sich Alles zu einer rotgelben Flüssigkeit löste. Die erste Krystallisation, 5,5 gr vom Schmelzpunkt 211°, erwies sich umkrystallisiert fast ausschließlich als S_I, die zweite und dritte Krystallisation, 25 gr goldgelben Körpers vom Schmelzpunkt 184°, erwies sich als ein Gemenge von S_{Ig} (Fp. 203°) mit Phenylmethylpyrazolon. Die vierte Krystallisation (2 gr) stellte im wesentlichen wieder S_I dar; die fünfte Krystallisation (29 gr) war S_I, durch geringe Mengen Phenylmethylpyrazolon verunreinigt, die ich durch Verreiben der pulverisierten Ausscheidung mit verdünnter Salzsäure trennte. Als letzte Ausscheidung verblieben 14 gr durch Schmieren verunreinigtes S_I.

Schmilzt man also Phtalsäureanhydrid und Phenyl-

methylpyrazolon im molekularen Verhältnis 1 : 2 zusammen, so entsteht S_I und S_{Ig}. Die Neigung zur Bildung von S_I ist indes nicht ausschließlich vorhanden, wie sie nach dem angewandten Mengenverhältnis zu erwarten wäre; S_I hat offenbar eine große Begierde zu Phtalsäure, die sich unter Anlagerung eines Teiles des bei der Bildung von S_I abgespaltenen Wassers an Phtalsäureanhydrid bildet. Dadurch kann ein entsprechender Teil des angewandten Phenylmethylpyrazolons nicht in Reaktion treten und wird durch Verreiben der pulverisierten Krystallisationen mit verdünnter Salzsäure unverändert zurückerhalten. Wie aber zu erklären ist, daß die erste Krystallisation S_I, die zweite und dritte der Hauptsache nach S_{Ig}, alle weiteren aber wieder S_I ergaben, dafür konnte ich keine Erklärung finden. Jedenfalls zeigte eine Probe von reinem S_{Ig}, stundenlang am Rückflußkühler mit Essigester erhitzt, keine Veränderung. Tatsache war jedoch, daß die ausgeführte Schmelze im Wesentlichen S_I ergab.

Eine von einem Praktikanten ausgeführte, analoge Kondensationsschmelze im Verhältnis 1 : 2 führte merkwürdigerweise zu einer Reaktionsmasse, die sich im Wesentlichen als S_{Ig} herausstellte. Ebenfalls mit Essigester behandelt, erwies sich die erste Krystallisation als ein Gemenge von 14 gr S_I (Fp. 212°) und 18 gr Phenylmethylpyrazolon, die zweite Krystallisation als 1,5 gr S_{Ig} (Fp. 199°); die dritte und vierte Krystallisation, denen 1 gr Phenylmethylpyrazolon beigemengt war, bestand aus 1,1 gr S_I bezw. 0,4 gr S_{Ig}. Infolge ungenügender Anwendung von Essigester als Lösungsmittel blieben 40,4 gr goldgelben Körpers (Schmelzpunkt bei raschem Erhitzen 199°) zurück, die sich als reines S_{Ig} herausstellten. Durch welche Umstände diese erheblich abweichenden Ergebnisse bedingt waren, konnte vorderhand nicht festgestellt werden.

Wendet man bei Ausführung der Kondensationsschmelze Phtalsäureanhydrid und Phenylmethylpyrazolon im molekularen Verhältnis 2 : 2 an, so entsteht, wie schon ausgeführt, ausschließlich S_{Ig}. Nimmt man bei der Schmelze auf drei

Moleküle Phtalsäureanhydrid zwei Moleküle Phenylmethylpyrazolon, so entsteht, wie nicht anders zu erwarten, ebenfalls ausschließlich S_{Ig}. Werden die Schmelzen mit Wasser gekocht, so tritt in beiden Fällen unter gleichzeitiger Lösung des nicht in Reaktion getretenen Phtalsäureanhydrids eine Spaltung von S_{Ig} in S_I und Phtalsäure im Sinne der Gleichung

$$C_{36}H_{28}N_4O_8 = C_{28}H_{22}N_4O_4 + C_6H_4(COOH)_2$$

ein.

Nach M. Bauer[1]) erhält man die beste Ausbeute an S_I, wenn man Phtalsäureanhydrid und Phenylmethylpyrazolon im Verhältnis 3 : 2 bei 120° C (Temperatur im Ölbad gemessen) zusammenschmilzt. Um das überschüssige Phtalsäureanhydrid zu entfernen, wird die gepulverte Schmelze mehrmals mit Wasser ausgekocht, bis eine getrocknete Probe der beim Auskochen rot gewordenen Substanz in Chloroform ohne Trübung löslich ist. Man erhält so S_I als ziemlich lockeres, leuchtend rotes Pulver in gut 90%iger Ausbeute, das unter dem Mikroskop deutlich krystallinisches Gefüge zeigt. Bei Ausführung einer Kondensationsschmelze von 111 gr Phtalsäureanhydrid mit 87 gr Phenylmethylpyrazolon (molekulares Verhältnis 3 : 2) machte ich im Wesentlichen dieselben Beobachtungen, wie bei Ausführung der Schmelze, bei welcher Phtalsäureanhydrid (177 gr) und Phenylmethylpyrazolon (200 gr) in äquimolekularen Mengen angewandt waren; auch hier trat während der Krystallisation eine Steigung der Innentemperatur um 13° gegenüber der Außentemperatur (120°) ein. Die gelbrote Reaktionsmasse, die pulverisiert 192 gr wog, stellte ein Gemisch von S_{Ig} mit nicht in Reaktion getretenem Phtalsäureanhydrid dar. Zwecks Gewinnung von S_I wurde die pulverisiert rein gelbe Reaktionsmasse wiederholt je drei Stunden am Rückflußkühler unter Rühren mit Wasser im Rundkolben, der in ein Paraffinbad tauchte, erhitzt, was drei bis vier Tage beanspruchte. Nach dem ersten dreistündigen Kochen war der gelbe Körper nur in geringer Menge in rotes S_I übergeführt, anscheinend vollständig war die Spaltung erst nach dem zweiten, vier-

[1]) H. Müller, Dissert. S. 4.

stündigen Kochen, weil das im ersten wässrigen Auszuge als Phtalsäure enthaltene, nicht in Reaktion getretene Phtalsäureanhydrid wohl eine Spaltung von S_{Ig} verhinderte. Im Ganzen war ein etwa 25stündiges Kochen mit Wasser notwendig, das in zwei Rundkolben von je drei Liter Inhalt durch sechsmal drei- bis vierstündiges Erhitzen mit jedesmal eineinhalb bis zwei Litern Wasser erreicht wurde. Der Übergang von S_{Ig} in S_I ist, wie schon gesagt, vollständig, wenn sich eine getrocknete Probe des beim Auskochen rot gewordenen gelben Körpers in Chloroform klar und ohne Trübung löst; die Trübung rührt davon her, daß noch vorhandenes S_{Ig} durch Chloroform gespalten wird in Phtalsäure und S_I, das sich in Chloroform mit auffallend gelber Farbe löst, während Phtalsäure in Chloroform unlöslich ist und diesem daher eine Trübung erteilt. Als Rückstand erhielt ich statt theoretisch 119,5 gr 116,5 gr S_I als leuchtend rotes, krystallinisches Pulver von großer Reinheit. Die wässrigen Auszüge hinterließen eingedampft als Rückstand 80,5 gr Phtalsäure statt 83 gr theoretischer Menge, welches Ergebnis unter Einrechnung der während der Schmelze durch Fortsublimieren der Phtalsäure entstandenen Verluste quantitativ zu nennen ist. — Obwohl hiernach die Ausbeute bei Anwendung der Komponenten im Verhältnis 3 : 2 eine vorzügliche ist, so erfährt die Darstellung von S_I in dieser Weise doch dadurch eine Beeinträchtigung, als ein sehr langes Auskochen erforderlich ist. Wird dagegen die Schmelze im äquimolekularen Verhältnis von Phtalsäureanhydrid und Phenylmethylpyrazolon ausgeführt, so gestaltet sich das Auskochen weniger langwierig, da nur die durch Spaltung von S_{Ig} entstandene Phtalsäure weggelöst zu werden braucht neben kleinen Mengen von nicht in Reaktion getretenem Phtalsäureanhydrid und Phenylmethylpyrazolon. Dazu kommt, daß auch eine Schmelze im molekularen Verhälthis ebenfalls eine sehr gute Ausbeute gibt, wie folgende Beispiele zeigen. 251 gr Phtalsäureanhydrid, das im geringen Überschuß angewandt wurde, schmolz ich mit der äquimolekularen Menge Phenylmethylpyrazolon (287 gr) bei 120° C

(Temperatur im Ölbad gemessen) zusammen Die nach dem Erkalten gelbrot gewordene, erhärtete Reaktionsmasse, die nach dem Pulverisieren ausgesprochen gelb aussah, wog 533 gr. Durch wiederholtes Behandeln mit Wasser erhielt ich unter Zerlegung des bei der Schmelze entstandenen S_{Ig} statt 395 gr theoretisch berechneter Menge S_I 360 gr als lockeres, leuchtend rotes, krystallinisches Pulver in 91,1 %iger Ausbeute. Eine von einem Praktikanten analog, aber in kleineren Mengen (29,4 gr Phenylmethylpyrazolon und 26 gr Phtalsäureanhydrid) ausgeführte Schmelze ergab S_I in 89,6 % theoretischer Ausbeute. Herr Professor Rohde im hiesigen organischen Laboratorium erhielt sogar in einem Falle S_I in 94 % theoretischer Ausbeute.

In Anbetracht solcher Ausbeuten von S_I bei Schmelzen im Verhältnis 2 : 2 ist zur Gewinnung von S_I einem äquimolekularen Verhältnis von Phtalsäureanhydrid und Phenylmethylpyrazolon der Vorzug zu geben. Die Resultate, die sich aus den Schmelzen im Verhältnis 2 : 2 und 3 : 2 ergaben, sind in der folgenden Tabelle übersichtlich zusammengestellt.

Temp.	Phtals. anh. : Ph. m. pyr.	Menge Phtals. anh.	Menge Ph. m. pyr.	Zurückgewonnene Phtalsäure	Ausbeute an S_I in gr	% roh	% kryst.
120° C	3 : 2	111 gr	87 gr	80,5 gr = 97 %	116,5	97,5	83,7
120° C	1 : 1	251 [1])	287	— [2])	360 [3])	91,1	79,5

Das durch das Auskochen der Schmelzen mit Wasser erhaltene S_I schmilzt je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens zwischen 208 und 213°. Es löst sich, wie schon bemerkt, in Chloroform mit auffallend heller, gelber Farbe. Als vorzügliches Krystallisationsmittel hat sich Äthylalkohol[4])

[1]) Phtalsäureanhydrid im geringen Überschuß.
[2]) Wegen Versuchsfehler nicht bestimmt.
[3]) Verluste gehabt.
[4]) Vgl. H. Müller, Dissert S. 4.

bewährt; aus ihm erhält man S_I in zweierlei Krystallformen; neben dunkeln, derben Krystallaggregaten kann man lange, helle, rote Spieße beobachten. Krystallisiert man jede dieser Formen für sich wieder aus Alkohol um, so erhält man wiederum die eben genannten zwei Formen nebeneinander. Als Krystallisationsmittel eignen sich außer Äthylalkohol auch Aceton und Essigester. Schwer löslich ist S_I in Äther und Benzol, unlöslich in Wasser, Ligroin und Petroläther.

In Alkalien, Alkalikarbonaten und Bikarbonaten ist S_I mit orangeroter Farbe löslich und fällt auf Säurezusatz orangegelb voluminös aus; S_I hat also ausgeprägten Säurecharakter. Sein schwach basischer Charakter kommt zum Ausdruck in seiner Löslichkeit in concentrierter Salzsäure und Schwefelsäure; werden deren Lösungen mit Wasser verdünnt, so fällt S_I wieder unverändert aus.

Aus den von M. Bauer[1]) ermittelten Analysenwerten berechnet sich für S_I zwanglos eine Verbindung von der empirischen Zusammensetzung $C_{28}H_{22}N_4O_4$; die nach der Gefrierpunktsmethode mit Naphtalin als Lösungsmittel ausgeführten Molekulargewichtsbestimmungen gaben völlige Sicherheit für diese Molekulargröße.

Bezeichnet man mit K die Konstante des Lösungsmittels, mit p den Prozentgehalt der Lösung und mit t die Differenz der Gefrierpunkte des Lösungsmittels vor und nach Eintragen der zu untersuchenden Substanz, so berechnet sich das Molekulargewicht aus der Formel:

$$M = K \cdot \frac{p}{t}.$$

K ist für Naphtalin = 69.

Die einzelnen Bestimmungen ergaben:

1. $M = 69 \cdot \frac{1{,}86}{0{,}23} = 558.$

2. $M = 69 \cdot \frac{1{,}86}{0{,}24} = 535.$

3. $M = 69 \cdot \frac{1{,}86}{0{,}27} = 475.$

[1]) M. Bauer, Dissert. S. 18.

$$4.\ M = 69 \cdot \frac{1{,}86}{0{,}26} = 493.$$

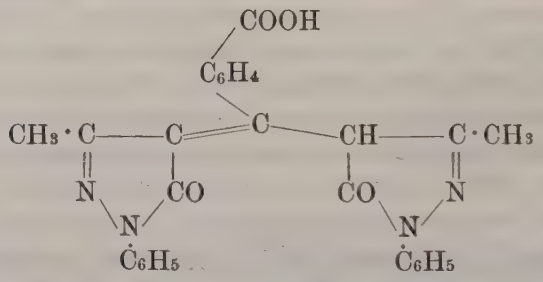
$$5.\ M = 69 \cdot \frac{1{,}295}{0{,}147} = 540.$$

$$6.\ M = 69 \cdot \frac{1{,}295}{0{,}185} = 483.$$

$$7.\ M = 69 \cdot \frac{1{,}295}{0{,}19} = 477.$$

Der Mittelwert aus den Molekulargewichtsbestimmungen 1—4 beträgt 515, der Mittelwert aus den Bestimmungen 5—7 500, währenddessen sich für S_I eine Molekulargröße von 478 berechnet.

Als Ausdruck der Konstitution von S_I hat M. Bauer[1]) die Formel



aufgestellt, die mit allen bisher über S_I ermittelten Tatsachen in gutem Einklang steht. Insbesondere kommt dabei Folgendes[2]) in Betracht:

1. S_I ist esterifizierbar und gibt bei der Esterifizierung mittels Methylalkohol einen Monomethylester, der noch ein durch Metall ersetzbares Wasserstoffatom enthält. S_I selbst gibt in Übereinstimmung hiermit ein Silbersalz mit zwei Atomen Silber.

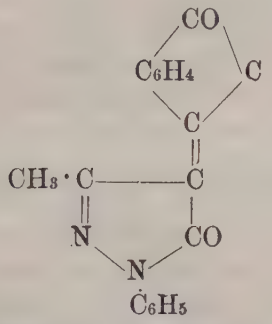
2. In keinem der beiden mit Phtalsäure in S_I verknüpften Phenylmethylpyrazolonmoleküle ist eine noch intakte Methylengruppe nachweisbar. Entsprechend der bekannten Reaktionsfähigkeit dieser Gruppen im Phenylmethylpyrazolon hat also die Verknüpfung des Phtalsäureanhydrids

[1]) M. Bauer, Dissertationsarbeit, S. 19.

[2]) Schultz und Rohde, J. f. pr. Ch., B. 87, S. 124.

mit den beiden Molekülen Phenylmethylpyrazolon unter Vermittlung dieser Gruppen stattgefunden.

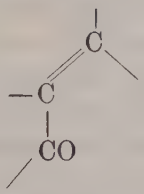
3. Unter geeigneten Bedingungen wird S_I in Phenylmethylpyrazolon und eine Verbindung von der Konstitution



(S_{II})

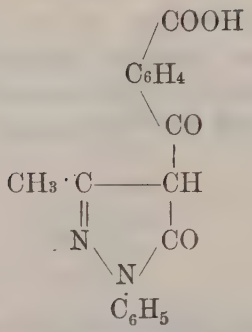
gespalten und umgekehrt läßt es sich durch Zusammenschmelzen molekularer Mengen dieser beiden Körper wieder aufbauen.

4. Der Körper S_I ist farbig, muß also ein Chromophor enthalten; als Chromophor funktioniert in S_I die Gruppe:

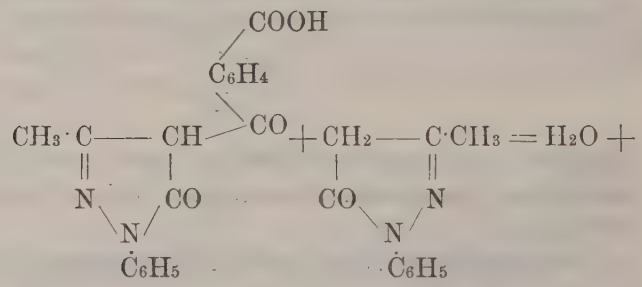


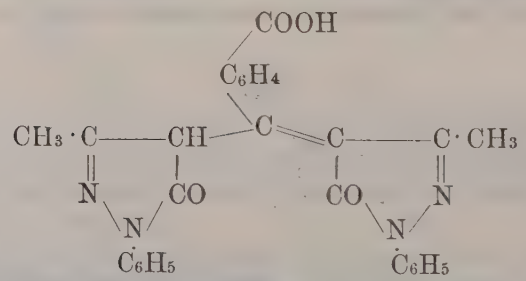
Nun kann man aber gegen die Karboxylformel von S_I noch immer einwenden, daß bisweilen auch phenolische Verbindungen stark -sauren Charakter haben und sich im Sinne von Karbonsäuren esterifizieren lassen. Vergleiche in dieser Beziehung beispielsweise das Dihydroresorcin. Um in dieser Beziehung womöglich eine Entscheidung zu treffen, ging ich von der von M. Bauer[1]) ermittelten Tatsache aus, daß eine durch Erhitzen von S_{II} mit wässrigen Alkalien entstehende Säure von der Konstitution:

[1]) M. Bauer, Dissertationsarbeit S. 40 u. 59.



beim Verschmelzen[1]) mit Phenylmethylpyrazolon S_I ergibt:





Ersetzt man bei dieser Kondensation die Säure durch ihren Methylester, so könnte analog der Methylester von S_I entstehen. Dies wäre dann aber ein zweifelloser Beweis für das Vorhandensein einer Karboxylgruppe in S_I.

Der Methylester der Aufspaltungssäure von S_{II} war bisher noch nicht dargestellt. Man kann ihn aber leicht erhalten, wenn man die Aufspaltungssäure oder direkt S_{II} in methylalkoholischer Lösung mit gasförmiger Chlorwasserstoffsäure behandelt. Näheres hierüber bringe ich später.

[1]) M. Bauer, Dissertationsarbeit S. 40 u. 59.

An dieser Stelle will ich gleich die angestellten Kondensationsversuche besprechen. Dieselben wurden auf nassem und trockenem Wege ausgeführt.

1,7 gr reiner Methylester (Fp. 130°) der Aufspaltungssäure von S_{II} und die äquimolekulare Menge Phenylmethylpyrazolon (0,90 gr) wurden jedes für sich in der kleinst möglichen Menge Chloroform gelöst. Die farblose Phenylmethylpyrazolonlösung vereinigte ich mit der schwach gelblichen Esterlösung und erhitzte das Gemisch unter Zusatz eines Wasser entziehenden Mittels (Chlorcalcium) vier Stunden am Rückflußkühler. Es trat keine auf Bildung des Esters von S_I hinweisende Veränderung der Farbe der Lösung ein. Nach dem Verdunsten des Chloroforms nahm ich den weißen Rückstand mit Aceton auf und erhitzte abermals vier Stunden am Rückflußkühler. Nachdem durch das Kochen mit Aceton wiederum keine Veränderung eingetreten war, versuchte ich in analoger Weise durch Kochen des Gemisches mit Toluol die Kondensation zum Methylester von S_I herbeizuführen, ebenfalls ohne Erfolg. Nach dem Abdestillieren des Toluols löste ich das Gemisch in Amylalkohol; durch vierstündiges Kochen trat wohl eine schwache, rotbraune Färbung der Lösung ein, nicht aber die charakteristisch rotgelbe Färbung der Lösungen des Esters von S_I. Zur Entfernung des Chlorcalciums schüttelte ich den Kolbeninhalt mehrmals mit Wasser aus und ließ die braunrote, amylalkoholische Lösung im Abzug verdunsten. Nach mehrtägigem Stehen hinterblieb eine braune Schmiere; eine Probe hiervon auf dem Uhrglas mit Alkohol übergossen und gut digeriert, verriet nichts vom Vorhandensein des orangefarbigen Methylesters von S_I.

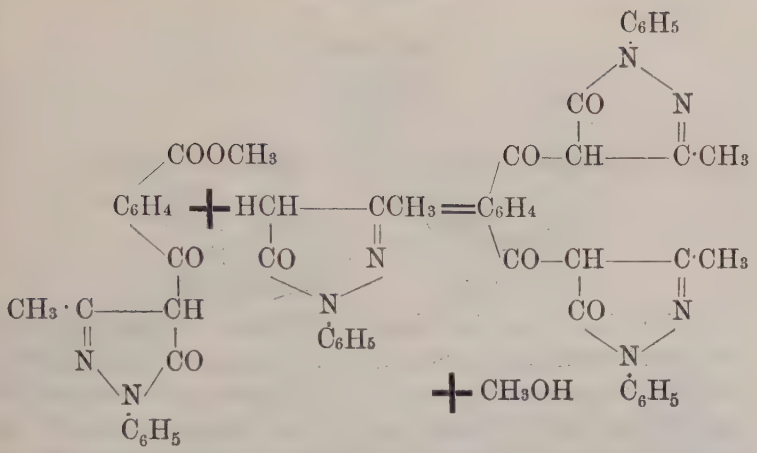
Den Kondensationsversuch auf trockenem Wege stellte ich folgendermaßen an. 0,8 gr Methylester der Aufspaltungssäure von S_{II} und die äquimolekulare Menge Phenylmethylpyrazolon wurden innig gemischt im Erlenmeyerkölbchen, das in ein Paraffinbad tauchte, erhitzt. Bei 120° fing das weiße Gemisch mit gelbroter Farbe zu schmelzen an; das Gemisch erhitzte ich nun noch eine Stunde bei 120/130° Außentemperatur. Die zu einer dunkelroten Masse erstarrte

Schmelze behandelte ich mit sehr wenig heißem Methylalkohol, wodurch neben etwas färbender Substanz nicht in Reaktion getretenes Phenylmethylpyrazolon der ganzen Masse nach in Lösung ging. Der Rückstand, ein dunkelroter, krystallinischer Körper, erwies sich durch seinen Schmelzpunkt 213° als S_I. Da dieses nur unter Abspaltung von Methylalkohol entstanden sein konnte, so verfuhr ich, um letzteren nachzuweisen, folgendermaßen:

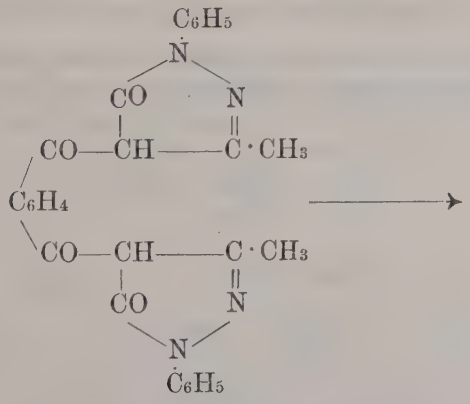
1,12 gr Methylester der Aufspaltungssäure und 0,58 gr Phenylmethylpyrazolon (die äquimolekulare Menge) wurden innig gemischt in einem beiderseitig geschlossenen Knierohr erhitzt, dessen einer Schenkel in ein Paraffinbad und dessen anderer Schenkel in Eiswasser tauchte. Bei 110° war das Gemisch zum Teil, bei 120° ganz geschmolzen; seine Farbe war dabei tiefrot geworden. Im Ganzen erhitzte ich sechs Stunden auf 120°. In dem durch Eis gekühlten, anderen Schenkel des Knierohres hatten sich während dieser Zeit gelb gefärbte Tröpfchen angesammelt.

Nach dem Erkalten sprengte ich das Knierohr an der Kniestelle ab und wies die übergegangen Tröpfchen (0,06 gr) als Methylalkohol dadurch nach, daß ich einen oxydierten, glühenden Kupferdraht in den Schenkel einführte; es trat dabei der für das Vorhandensein von Methylalkohol charakteristische, stechende Geruch nach Formaldehyd auf. Der Rest von Methylalkohol war in gelben Tröpfchen direkt über der höchsten Erhitzungsstelle des anderen Schenkels verdichtet, in dem S_I zu einer dunkelroten Masse erstarrt war und sich in quantitativer Menge gebildet hatte.

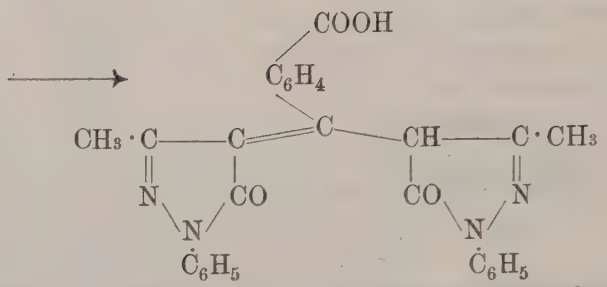
Da also der Versuch, den Methylester von S_I durch Kondensation des Methylesters der Aufspaltungssäure von S_{II} mit Phenylmethylpyrazolon zu erhalten, mißlungen war und sich statt dessen quantitativ S_I gebildet hatte, suchte ich nach einer Erklärung dieser Tatsache und halte folgenden Vorgang für möglich. Aus dem Methylester der Aufspaltungssäure von S_{II} und Phenylmethylpyrazolon bildet sich intermediär unter Abspaltung von einem Molekül Methylalkohol nach dem Schema:



eine Substanz, die höchst wahrscheinlich identisch ist mit einem von Herrn A. László[1]) im hiesigen Laboratorium erhaltenen Körper, der gegenwärtig eingehend von Herrn M Kolb untersucht wird. Dieser als „gelbe Säure" bezeichnete Körper geht, wie Herr Kolb gefunden hat, beim Erhitzen mit Phenylmethylpyrazolon schon bei einer Temperatur von 100—105° glatt in S_I über. Da nun entsprechende Bedingungen auch bei der obigen Kondensation vorhanden waren, so ist verständlich, daß hiebei statt der Verbindung von László direkt S_I erhalten wird.



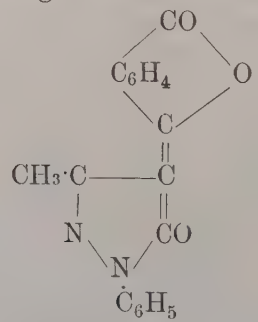
[1]) A. László, Dissert. S. 36, Techn. Hochschule München.



Um die obige Annahme zu stützen, versuchte ich in der Kondensationsschmelze die Verbindung von A. László (= gelbe Säure) nachzuweisen und erhitzte zu diesem Zwecke eine Probe der Schmelze mit wenig Benzol, wodurch die gelbe Säure, als in Benzol leichter löslich als S_I, zuerst in Lösung gehen sollte, um beim Erkalten in gelben Tafeln auszukrystallisieren; diese Erscheinung trat aber nicht ein. Eine weitere Probe des roten Schmelzproduktes kochte ich mit Essigsäureanhydrid, wodurch bei Anwesenheit der gelben Säure das Anhydrid derselben als schwarze Abscheidung entsteht Auch diese Reaktion blieb jedoch aus, so daß, wenn die gemachte Annahme zu Recht besteht, der Übergang von gelber Säure in S_I ein vollständiger ist.

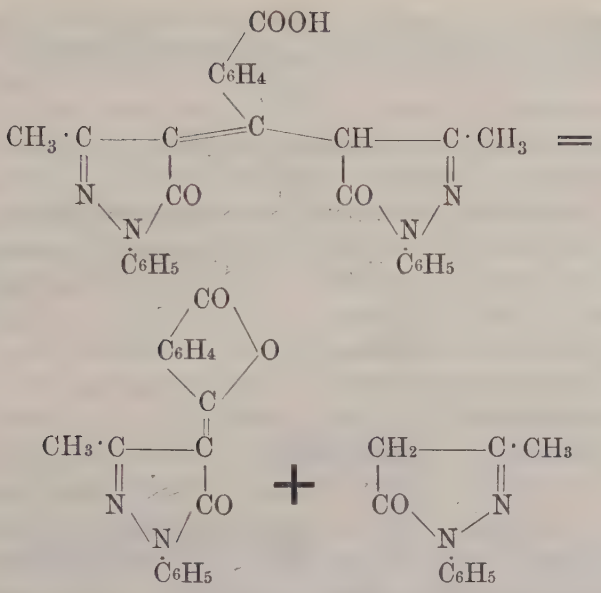
Verhalten von S_I gegen Brom.

Das für die Darstellung der Aufspaltungssäure und deren Methylester benötigte Phtalidderivat von der Konstitution



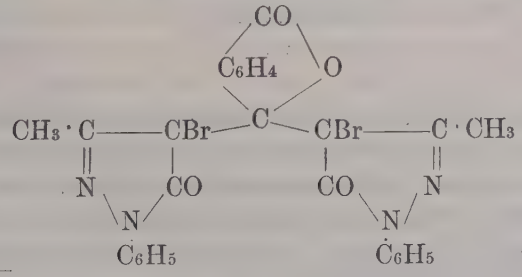
(S_{II})

wurde zuerst durch Kochen von S_I mit hochsiedenden Lösungsmitteln erhalten:



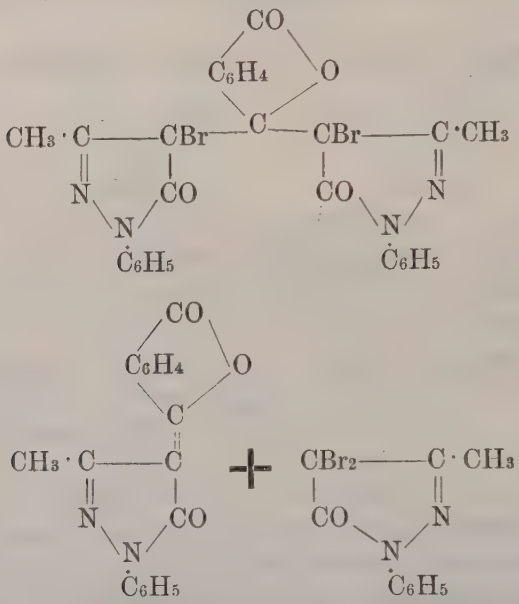
Dieses Verfahren gibt indes nur geringe Ausbeuten und ist daher für eine Herstellung von S_{II} in größerem Maßstabe etwas langwierig. Da man ferner durch unmittelbare Kondensation molekularer Mengen von Phtalsäureanhydrid und Phenylmethylpyrazolon nicht zu S_{II} gelangen kann, sondern S_{Ig} erhält, so griff ich auf eine von M. Bauer[1]) aufgefundene Bildungsweise zurück, bei welcher wie im ersten Falle S_I das Ausgangsmaterial ist.

Nach M. Bauer wird durch Einwirkung einer alkoholischen Bromlösung auf eine ebenfalls alkoholische Lösung von S_I ein Bromprodukt erhalten, welches nach seiner Auffassung folgende Zusammensetzung hat:



[1]) M. Bauer, Dissert. S. 32.

Durch Kochen desselben mit Alkohol wird unter Abspaltung von Dibromphenylmethylpyrazolon S_{II} gebildet:



Für die Darstellung des Bromderivates ist es nach A. László zweckmäßiger, statt einer alkoholischen Bromlösung eine solche von Brom in Chloroform anzuwenden. Nach seinen Angaben genügt ferner eine Anwendung von drei Molekülen Brom auf ein Molekül S_I statt der von M. Bauer empfohlenen vier Moloküle Brom. Die von mir gemachten Erfahrungen gehen indessen dahin, daß es für den sicheren Verlauf der Bromierung von S_I doch besser ist, vier Moleküle Brom anzuwenden.

Die Darstellung des Bromkörpers führte ich unter Anlehnung an die Angaben von A. László[1]) folgendermaßen durch:

10 gr fein pulverisiertes S_I wurden in soviel Alkohol (ca. 950 ccm) gelöst, als notwendig war, um S_I in der Kälte in klarer Lösung zu halten. Dann wurden 13,35 gr Brom, in 20—25 ccm Chloroform gelöst, auf einmal zur Lösung von S_I gegeben.

[1]) A. László, Dissert. S. 43.

Dadurch erfuhr dieselbe einen Farbenumschlag aus einem tiefen rotgelb in hellgelb und setzte nach etwa 10 Minuten dichte Mengen gelbstichiger Nadeln ab, die sich bei längerem Stehen und gelegentlichem Schütteln bedeutend vermehrten. Nach zwei- bis dreistündigem Stehen nutschte ich die reichliche, gelbstichige Abscheidung ab, wusch mit Alkohol gut nach, trocknete durch scharfes Absaugen und preßte schließlich die gelbstichigen Nadeln zwischen Filtrierpapier gut ab. Ich erhielt so aus 10 gr S_I Ausgangsprodukt 12,5 gr Bromkörper, welches Resultat 94% theoretischer Ausbeute entspricht. In Lösung hält sich der Bromkörper längere Zeit nicht. Gießt man die Bromchloroformlösung nicht auf einmal, sondern tropfenweise zu, so gelangt aus der alkoholischen S_I-Lösung S_{II} zur Abscheidung.

Der frisch dargestellte, zwischen Filtrierpapier gut abgepreßte, hellgelbe Bromkörper beginnt, im Kapillarröhrchen erhitzt, sich bei etwa 80° zu röten, wird mit steigender Temperatur dunkelrot und schmilzt, je nach der Schnelligkeit des Erhitzens, bei 140—150° zu einer fast schwarzen Flüssigkeit. Beim Liegen an der Luft behält der trockene Bromkörper ein bis zwei Stunden seine hellgelbe Farbe bei, in feuchtem Zustand färbt er sich allmählich rötlich, indem S_{II} gebildet wird; dieselbe Spaltung erleidet er auch, wenn man eine Suspension in Alkohol, in dem er beinahe unlöslich ist, einige Tage stehen läßt. Sehr rasch erfolgt diese Umwandlung beim Erhitzen mit Alkohol. Im Exsikkator zeigt der getrocknete Bromkörper nach vier Stunden noch seine hellgelbe Farbe, erst nach 20-stündigem Liegen färbt er sich allmählich rotgelb und erleidet einen minimalen Gewichtsverlust.

Frisch dargestellt und bis zur vollständigen Trockene zwischen Filtrierpapier abgepreßt, löst sich der Bromkörper sehr leicht in Chloroform mit rein gelber Farbe. Je länger er aber an der Luft gelegen ist, desto röter wird seine Lösung in Chloroform. Wird die rein gelbe Chloroformlösung mit dem etwa sechsfachen Volumen Alkohol versetzt, so fällt anfänglich ein gelber Körper (Bromkörper), der aber

sehr bald, in ein bis zwei Minuten, durch den Alkohol in roten Körper S_{II} gespalten wird. Setzt man hingegen zur gelben Chloroformlösung die sechsfache Menge Äther und läßt stehen, so krystallisiert schon nach wenigen Minuten der Bromkörper in schönen, gelben Krystallen aus; im Kapillarröhrchen erhitzt, war der umkrystallisierte Bromkörper bei 80° noch vollkommen unverändert und wurde erst zwischen 125—135° rapid rot, um zwischen 140—150° zu einer rotschwarzen Flüssigkeit zu schmelzen. Der umkrystallisierte Bromkörper stellt also ein wesentlich reineres und beständigeres Produkt dar, das mit Alkohol erst beim Kochen rasch in S_{II} übergeführt wird. Der aus Chloroform-Äther erhaltene, gelbe Bromkörper löste sich in Chloroform mit dunkelgelber Farbe; mit dem dreifachen Volumen Äther versetzt und unter Umrühren abgekühlt, kam er diesmal hellgelb zur Abscheidung, sogar heller als das Rohprodukt. Abfiltriert und mit wenig Äther nachgewaschen, auf dem Tonteller gut abgepreßt, blieb der Bromkörper, im Kapillarröhrchen erhitzt, bei 80° wieder unverändert, färbte sich bei 115° eine Idee rosa, bei 125° durch und durch rosa und wurde bei 135—140° plötzlich tiefrot, um zwischen 140—150° zu einer rotschwarzen Flüssigkeit zu schmelzen. Der zum zweiten Male aus Chloroform-Äther umkrystallisierte Bromkörper löste sich in Chloroform mit rein gelber Farbe; abermals mit Äther versetzt und abgekühlt, fiel wieder hellgelber Bromkörper, der, im Kapillarröhrchen erhitzt, dieselben Erscheinungen zeigte wie die zweite Chloroform-Äther-Krystallisation. Eine Probe der letzten Krystallisation färbte sich erst nach dreitägigem Liegen an der Luft gelbrosa.

Der Bromkörper ist also nicht so leicht zersetzlich, als wie M. Bauer und A. László angeben. Das Rohprodukt behält beim Liegen an der Luft zwei Stunden lang seine hellgelbe Farbe bei. Es läßt sich sogar aus Chloroform-Äther umkrystallisieren; ein dreimal aus Chloroform-Äther umkrystallisierter Bromkörper färbte sich erst nach dreitägigem Liegen an der Luft gelbrosa. In kalter Natron-

lauge ist das Bromprodukt, wie schon M. Bauer[1]) festgestellt hat, praktisch unlöslich. Man beobachtet nur eine ganz geringe Verfärbung der Natronlauge in gelb und beim Übersättigen mit Säure eine geringe Trübung. Wird hingegen eine mit Wasser und Natronlauge überschichtete Probe des Bromkörpers über freier Flamme erhitzt, so geht der Bromkörper zum großen Teil mit rotgelber Farbe in Lösung. Abgekühlt und vom ungelösten, roten Rückstand abfiltriert, fiel aus dem Fitrat auf Zusatz von Salzsäure ein zusammengeballter, gelbroter Niederschlag, der, auf dem Tonteller getrocknet, braunrot aussah. Eine Probe dieses Körpers in Chloroform gelöst und mit Alkohol versetzt, schied nichts ab. Eine weitere Probe mit chlorfreiem Calciumoxyd auf Halogen geprüft, gab auf Zusatz von Silbernitrat dicke, käsige Mengen von Bromsilber. Eine nähere Untersuchung des Niederschlages habe ich nicht vorgenommen.

Zur Analyse des Bromproduktes diente mir ein frisch dargestelltes und sorgfältigst zwischen Filtrierpapier getrocknetes Präparat. Sie hatte folgende Ergebnisse:

1. 0,349 gr Subst. lieferten 0,6713 gr CO_2 und 0,111 gr H_2O.
2. 0,2319 » » » 0,4454 » » » 0,0797 » » .
3. 0,2062 » » » 0,3972 » » » 0,0577 » » .

Die Werte der Stickstoffbestimmungen waren folgende:

4. 0,2518 gr Substanz ergaben bei 720 mm Druck und 22° C 20,35 ccm feuchten N.
5. 0,3295 gr Substanz ergaben bei 720 mm Druck und 22° C 27,25 ccm feuchten N.
6. 0,2552 gr Substanz ergaben bei 721 mm Druck und 22° C 20,55 ccm feuchten N.

Die Halogenbestimmungen im Bombenrohr ergaben folgende Resultate:

7. 0,3828 gr Substanz lieferten 0,2356 gr Ag Br.
8. 0,3480 » » » 0,2144 » » » .

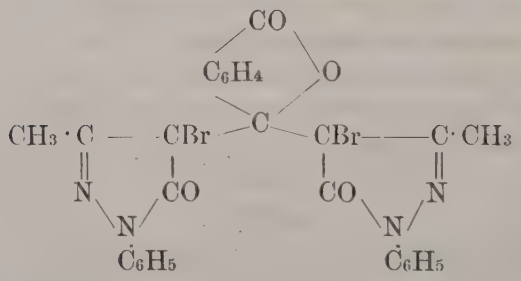
Diese Werte in Prozenten ausgedrückt ergaben:

---

[1]) M. Bauer, Dissert. S. 33.

	% C	% H	% N	% Br
1	52,46	3,56	—	—
2	52,38	3,84	—	—
3	52,41	3,13	—	—
4	—	—	8,66	—
5	—	—	8,86	—
6	—	—	8,64	—
7	—	—	—	26,18
8	—	—	—	26,22

Aus der Formel:



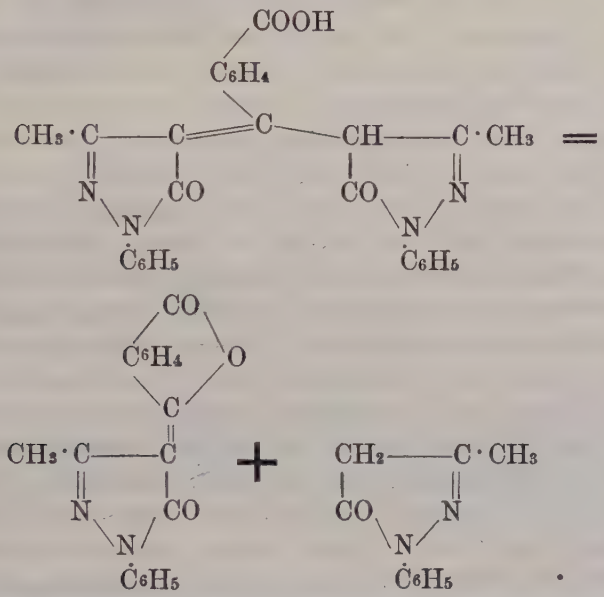
= $C_{28}H_{20}N_4O_4Br_2$ berechnen sich als theoretische Werte:

C = 52,83 %
H = 3,14 %
N = 8,80 %
Br = 25,16 %.

Verhalten von S_I beim Erhitzen mit hochsiedenden Lösungsmitteln.

Das Verhalten von S_I beim Erhitzen mit hochsiedenden Lösungsmitteln, z. B. mit Benzaldehyd und Nitrobenzol ist, wie ich oben bereits erwähnt habe, teilweise schon von

M. Bauer[1]) studiert worden. Durch Kochen von S_I mit hochsiedenden Lösungsmitteln spaltet es sich unter Bildung von Phenylmethylpyrazolon und S_{II}, einem in Alkali und Alkohol unlöslichen, in feinen, roten Nadeln krystallisierenden Körper mit einem mittleren Schmelzpunkt von 215/216°[2]) im Sinne folgenden Schemas:



Als hochsiedende Lösungsmittel wandte ich Nitrobenzol, Cumol und Cymol an und studierte deren Verhalten gegen S_I eingehend.

---

1. Verhalten von S_I beim Kochen mit Nitrobenzol.

In einem Vorversuch wurde 1 gr S_I eine halbe Stunde mit einer zur vollständigen Lösung von S_I unzulänglichen Menge Nitrobenzol auf dem Wasserbad bei 60/70° C erwärmt. S_I wurde zu einer gelbroten Flüssigkeit gelöst, die trotz mehrstündigem Stehen nichts absetzte. Durch Zusatz verschiedener Lösungsmittel zur erkalteten Nitrobenzollösung

[1]) M. Bauer, Dissert., S. 34.
[2]) J. f. pr. Ch., B. 87, S. 131.

suchte ich, den gelösten Körper zur Abscheidung zu bringen. Dieser Versuch gelang mir mit Hilfe von Ligroin, wodurch S_I unverändert abgeschieden wurde. Durch Zusatz der vierfachen Menge Alkohol zur Nitrobenzollösung gelangte nichts zur Fällung.

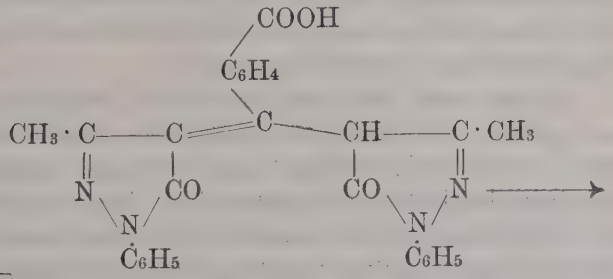
Löst man S_I unter mäßigem Erhitzen in der dreifachen Menge Nitrobenzol und hält man bei weiterem Erhitzen die Temperatur 1—2 Minuten auf dem Siedepunkt des Nitrobenzols, so nimmt die gelbliche Nitrobenzollösung alsbald eine bordeauxrote Farbe an. Man unterbricht nun das Erhitzen, kühlt rasch ab und versetzt die kalte Nitrobenzollösung mit der vierfachen Menge Alkohol. S_{II}, das eine Spaltungsprodukt von S_I, wird hierdurch infolge seiner Schwerlöslichkeit in Alkohol in feinen, roten Nädelchen ausgefällt, abfiltriert und zur Entfernung des ihm anhaftenden Nitrobenzols wiederholt mit Alkohol nachgewaschen. Ich änderte verschiedentlich die Versuchsbedingungen, die besten Ausbeuten an S_{II} erhält man jedoch, wenn man die obigen, im Prinzip von H. Müller[1]) gemachten Vorschriften beachtet. Verfährt man so, indem man maximal 10 gr S_I in 30 ccm Nitrobenzol löst, so erhält man S_{II} in Ausbeuten von 25 % des angewandten S_I. Hat man die Nitrobenzollösung nicht lange genug erhitzt, so kommt es vor, daß sich den roten Nädelchen von S_{II} Krystalle von S_I, sowie Krystalle eines gelben Körpers beimischen. Durch Behandeln des Filterrückstandes mit wässrigen Alkalien lassen sich die Beimengungen aber glatt von dem in kaltem Alkali unlöslichen S_{II} trennen.

Die Nitrobenzolmutterlauge enthält neben einem gelben, weiter unten besprochenen Körper noch die der abgespaltenen Menge S_{II} äquimolekulare Menge Phenylmethylpyrazolon, deren Nachweis nach M. Bauer[2]) am zweckmäßigsten in folgender Weise geschieht. 5 gr S_I werden in Nitrobenzol gelöst, die Lösung zwei Minuten lang im Kochen erhalten und dann langsam unter Rühren in sehr verdünnte,

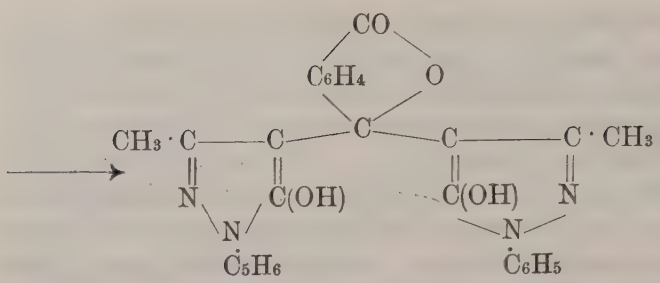
[1]) H. Müller, Dissert. S. 6.
[2]) M. Bauer, Dissert. S. 37.

heiße Salzsäure eingegossen. Nachdem das Rühren bis zum Erkalten der Flüssigkeit fortgesetzt war, wurde das ausgeschiedene Spaltprodukt abgesaugt, im Filtrat das Nitrobenzol von der Salzsäureschicht getrennt und letztere auf dem Wasserbade eingedampft. Es hinterblieb ein gelblich gefärbter, etwas zäher Rückstand, der mit Alkohol aufgenommen und sodann mit Äther versetzt, weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 96° lieferte. Durch Vergleich wurde dieses Produkt als salzsaures Phenylmethylpyrazolon identifiziert. Ein quantitativ durchgeführter Versuch ergab bei Anwendung von wiederum 5 gr S_I 1 gr Spaltprodukt (S_{II}) und 0,6 gr salzsaures Phenylmethylpyrazolon. Durch diesen Versuch ist bewiesen, daß die Spaltung von S_I beim Erhitzen mit Nitrobenzol in der Weise verläuft, daß auf ein Molekül des alkaliunlöslichen Spaltproduktes ein Molekül Phenylmethylpyrazolon entsteht. Andrerseits gelang es M. Bauer[1]) durch Zusammenschmelzen äquimolekularer Mengen von S_{II} und Phenylmethylpyrazolon wieder annähernd quantitativ S_I zu bekommen.

Läßt man die Nitrobenzolmutterlauge stehen, so beginnt sich nach längerem Stehen z. B. über Nacht ein goldgelber Körper in Form großer, flächenreicher Krystalle abzuscheiden, dessen Bildung zuerst von H. Müller[2]) beobachtet wurde. H. Müller sieht in dem Körper eine sehr labile Form von S_I, deren Bildung auf einer intramolekularen Atomverschiebung beruhen soll; die Farbenänderung erklärt er sich damit, daß dieser von ihm S_g benannte Körper unter Lösung der die Färbung bedingenden chromophoren Gruppe aus S_I nach dem Schema entsteht:



[1]) M. Bauer, Dissert. S. 37.
[2]) H. Müller, Dissert. S. 6.



Aber schon durch Lösen in Alkalien würde die Karboxylgruppe zurückgebildet werden und so wiederum S_I entstehen. Daran knüpft H. Müller[1]) die Bemerkung, daß die gelbe Form (S_{Ig}), in der man S_I bei der Kondensationsschmelze erhält, mit S_g sehr wahrscheinlich identisch sei. Diese Vermutung ist jetzt durch meine umfassenden Untersuchungen mit dem gelben Schmelzprodukt hinreichend widerlegt.

Zur Prüfung der Zusammensetzung von S_g unterwarf ich 6,65 gr desselben, das frisch abgenutscht und zwischen Filtrierpapier abgepreßt war, der Wasserdampfdestillation und erhielt dadurch als Rückstand 4,8 gr = 72,7 % S_I und als Destillat 1,5 gr Nitrobenzol. In analoger Weise verfuhr ich mit 3,7 gr S_g und erhielt diesmal 2,7 gr = 73 % S_I als Rückstand und wegen entstandener Verluste nur 0,5 gr Nitrobenzol. Würde auf ein Molekül S_I ein Molekül Nitrobenzol treffen, so errechneten sich für S_I 79,5 %. Tatsächlich erhielt ich aber 72,7 bezw. 73 % (also 6,5 % Nitrobenzol mehr). Dieser Überschuß an Nitrobenzol ist vermutlich in S_g mechanisch beigeschlossen. Jedenfalls ist S_g nitrobenzolhaltig und es ist nicht unwahrscheinlich, daß darin eine labile, desmotrope Modifikation von S_I vorliegt, die gleichzeitig nitrobenzolhaltig ist.

S_g geht unter den verschiedensten Bedindungen leicht in S_I über. Auf den Tonteller gebracht, wird es in wenigen Stunden rot; Schmelzpunkt und sonstiges Verhalten, wie Nitrobenzolverlust, deuten darauf hin, daß S_I zurückgebildet ist. Dieselben Umwandlungen erfährt es beim Lösen in Alkalien und Alkalikarbonaten, beim Erwärmen mit ver-

[1]) H. Müller, Dissert. S. 7.

dünnten Säuren und beim Umkrystallisieren aus Alkohol. Bemerkenswert ist, daß man in dem letzteren Falle S_I wieder in den beiden bekannten Formen erhält. Der Schmelzpunkt von S_g liegt je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens bei 208—213°; bei 80° tritt Rotfärbung ein.

---

2. Verhalten von S_I beim Kochen mit Cumol.

In analoger Weise wie gegen Nitrobenzol verhält sich S_I gegen Cumol.

10 gr S_I wurden unter mäßigem Erwärmen in Cumol gelöst. Bei weiterem, zwei Minuten langem Erhitzen auf den Siedepunkt des Cumols nahm die gelbrote Lösung eine bordeauxrote Farbe an. Rasch abgekühlt, schied sich S_{II} in dichten, roten Nädelchen ab, zu deren beschleunigteren Abscheidung ich noch das vierfache Volumen Alkohol zusetzte. Nach gutem Durchschütteln und fünf Minuten langem Stehen nutschte ich ab und übergoß die rote Abscheidung im Becherglas mit verdünnter Natronlauge, um so eine Trennung von S_{II} von mit niedergerissenen Beimengungen zu erreichen. Durch Nachwaschen mit Wasser und Alkohol befreite ich das auf der Nutsche befindliche S_{II} von anhaftendem Natriumhydroxyd und Cumol und erhielt so als Rückstand 2,87 gr S_{II} = 29% des angewandten S_I; das alkalische Filtrat schied auf Zusatz von Salzsäure 2 gr S_I in voluminösen, orangefarbenen Flocken aus.

Die Cumolmutterlauge setzte erst nach mehrtägigem Stehen große Mengen eines goldgelben Körpers ab in Form gut ausgebildeter, flächenreicher Krystalle, im Ganzen 2,5 gr. Dieser nach Cumol riechende, goldgelbe Körper erwies sich als ein Analoges des oben beschriebenen S_g, das aus der Nitrobenzolmutterlauge zur Abscheidung kommt. 1,75 gr des frisch abgenutschten und sorgfältigst zwischen Filtrierpapier abgepreßten Körpers unterwarf ich der Wasserdampfdestillation; hierbei färbte er sich sehr bald tiefrot und in der Vorlage sammelte sich Cumol, das ich mit Äther aufnahm und nach dem Verdunsten desselben zur Wägung brachte

(0,35 gr). Durch das eine gute Stunde währende Kochen des Cumolkörpers mit Wasser gingen kleine Mengen des gebildeten S_I, wahrscheinlich in Form von Alkalisalz, in Wasser über (vgl. Seite 6), da dieses auf Säurezusatz vereinzelte, voluminöse, orangefarbige Flocken von S_I ausschied. Zur Wägung konnte ich 1,1 gr des aus dem Cumolkörper gebildeten S_I bringen.

In dem sich aus der Cumolmutterlauge abscheidenden Körper dürfte wieder eine labile, desmotrope Modifikation von S_I vorliegen, die aber in diesem Falle cumolhaltig ist. Im Gegensatz zu S_g zeigte er selbst nach mehrstündigem Liegen an der Luft keine Veränderung der Farbe und des Gewichts. Im Exsikkator aufbewahrt, färbte er sich bei mehrtägigem Stehen allmählich rot. Gleichzeitig war damit eine Gewichtsabnahme verbunden; beispielsweise hatten nach drei Tagen 0,7 gr 0,09 gr an Gewicht verloren. Im Kapillarröhrchen erhitzt, wird er von 70° ab von oben nach unten rot. Da hiermit eine Umwandlung in S_I verbunden ist, findet man den Schmelzpunkt je nach der Schnelligkeit des Erhitzens bei 208 –213°.

---

3. Verhalten von S_I beim Kochen mit Cymol.

10 gr S_I wurden in 30 ccm siedendem Cymol gelöst und die erkaltete, bordeauxrot gefärbte Lösung mit dem vierfachen Volumen Alkohol versetzt. Dadurch wurde ein rotes Krystallisat zur Abscheidung gebracht. Offenbar hatte ich aber nicht lange genug erhitzt, denn die rote Abscheidung erwies sich nach der Behandlung mit wässrigem Alkali als ein Gemisch von 1,55 gr S_{II} und 4,95 gr S_I.

Die Cymolmutterlauge setzte erst nach viertägigem Stehen eine weitere Krystallisation ab, die aber in diesem Falle nicht gelb, sondern rot war und als S_I identifiziert werden konnte. Auch nach weiterem 14-tägigen Stehen hatte sich nur S_I abgeschieden. Zum Belege hierfür unterwarf ich 1,46 gr der Abscheidung der Wasserdampfdestillation und erhielt als Rückstand 1,45 gr S_I, während keine Spur von

Cymol übergegangen war. Cymol liefert also kein dem S_g analoges Produkt; aus der Cymolmutterlauge scheidet sich S_I unverändert ab.

S_{II}.

Das durch Kochen von S_I mit hochsiedenden Lösungsmitteln erhaltene S_{II} ist, wenn man lange genug erhitzt hat, von großer Reinheit. Es ist jedoch auf alle Fälle zweckmäßig, das durch Alkoholzusatz aus den bordeauxroten Lösungen gefällte S_{II} zur Entfernung von allenfalls mit niedergerissenen Beimengungen mit wässrigen Alkalien zu behandeln.

Mit besserer Ausbeute wie auf diesem Wege erhält man S_{II}, wie ich schon erwähnt habe, wenn man das oben beschriebene Bromprodukt von S_I mit Alkohol kocht. Beachtet man dabei die von A. László[1]) gemachten Angaben, so kann man S_{II} annähernd quantitativ erhalten.

S_{II} kann gut aus Essigester, Eisessig, Chloroform, Benzol und Nitrobenzol umkrystallisiert werden. In den übrigen gebräuchlichen, organischen Lösungsmitteln ist S_{II} schwer löslich, zum Teil unlöslich. Je nach der Schnelligkeit des Erhitzens zeigt es einen Schmelzpunkt von 212—220°; von etwa 208° ab ist Sinterung zu beobachten.

Die Mittelwerte der Analysenresultate von M. Bauer[2]) ergaben für S_{II} eine empirische Zusammensetzung $C_{18}H_{12}N_2O_3$. Durch Molekulargewichtsbestimmungen nach der Gefrierpunktsmethode mit Naphtalin als Lösungsmittel (K = 69) stellte ich die Molekulargröße fest. Die einzelnen Bestimmungen ergaben unter Zugrundelegung der Formel

$$M = K \cdot \frac{p}{t}$$

folgende Werte:

---

[1]) A. László, Dissert. S. 44.

[2]) M. Bauer, Dissert. S. 35.

$$1.\ M = 69 \cdot \frac{1{,}6}{0.375} = 294.$$

$$2.\ M = 69 \cdot \frac{1{,}6}{0{,}365} = 303.$$

$$3.\ M = 69 \cdot \frac{1{,}6}{0{,}36} = 305.$$

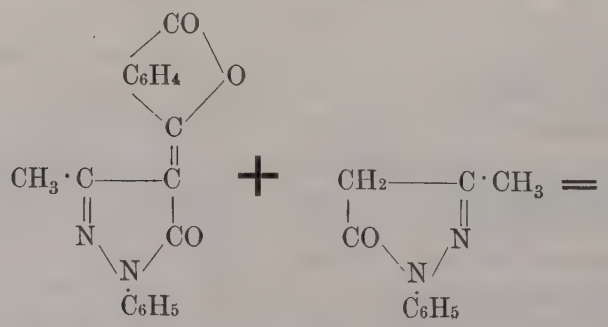
$$4.\ M = 69 \cdot \frac{3{,}36}{0{,}825} = 281.$$

$$5.\ M = 69 \cdot \frac{3{,}36}{0{,}735} = 315.$$

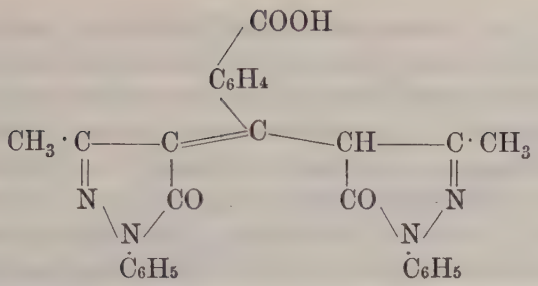
Der Mittelwert aus den Molekulargewichtsbestimmungen 1—3 beträgt 301, der Mittelwert aus den Ergebnissen 4—5 298. Die Molekulargröße von S_{II} entspricht also der dafür angenommenen Formel $C_{18}H_{12}N_2O_3$ (Molekulargewicht 304).

Durch Zusammenschmelzen äquimolekularer Mengen von S_{II} und Phenylmethylpyrazolon gelang es M. Bauer[1]), S_I zurückzubilden. Er verfuhr dabei folgendermaßen:

1 gr S_{II} und 0,6 gr Phenylmethylpyrazolon wurden bei der Temperatur des siedenden Cumols zusammengeschmolzen. Es entstand eine rote Schmelze, deren Lösung in Soda auf Zusatz von Säure einen orangegelben Niederschlag gab. Durch Umkrystallisieren wurden daraus die charakteristischen Krystalle von S_I (Schmelzpunkt 208°) bekommen. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 1,5 gr, war also nahezu quantitativ. Es ist im Sinne der Gleichung



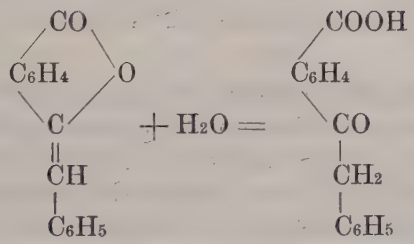
[1]) M. Bauer, Dissert. S. 37.



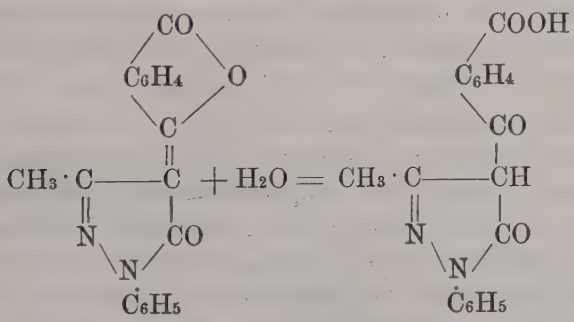
die Reaktion verlaufen.

Aufspaltungssäure von S_{II}.

Als Analoges vom Benzylidenphtalid wird S_{II} durch Kochen mit Alkalien in eine Ketonsäure übergeführt, wie dies in folgenden Formulierungen zum Ausdruck kommt:



Benzylidenphtalid Desoxybenzoin-o-Karbonsäure



S_{II} Aufspaltungssäure von S_{II}.

Bei gewöhnlicher Temperatur findet nur bei längerem Stehen eine geringe Einwirkung von wässrigem Alkali auf

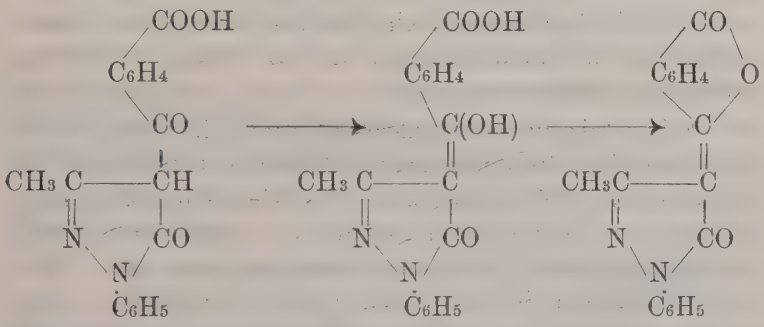
S_{II} statt. Die Lösung der roten Nädelchen von S_{II} tritt erst ein, wenn man dieselben mit Natronlauge kocht. So benötigten in einem Falle 0,15 gr reines S_{II}, mit 3 ccm Natronlauge (20%ig) übergossen, zur Lösung 1½ Minuten langes Erhitzen; bei weiterem Erhitzen, ohne Ersatz des verdampften Wassers, schied sich nach vier Minuten ein gelbliches Öl ab, das Natriumsalz der Aufspaltungssäure. Durch Wasserzusatz ging dasselbe wieder in Lösung; letztere war in diesem Falle rein gelb. Je nach der Konzentration und der Reinheit von S_{II} ist seine alkalische Lösung gelb bis rotgelb gefärbt. Beim Ansäuern einer solchen Lösung fällt die Aufspaltungssäure von S_{II} in dichten, gelbstichigen Flocken in annähernd quantitativer Menge aus. — Wird S_{II} mit alkoholischem Alkali behandelt, so geht schon in der Kälte fast alles in Lösung; nach dem Verdünnen der gelben Lösung mit Wasser scheidet sich die Aufspaltungssäure durch Säurezusatz ebenfalls in dichten, gelbstichigen Flocken aus.

Die frisch gefällte Säure ist amorph, wird jedoch beim längeren Zusammenstehen mit der Mutterlauge krystallinisch; die so erhaltene Säure sintert schon bei 80—85° zusammen, zwischen 120—125° findet leichte Gasentwicklung statt, bei etwa 135° tritt Rotfärbung und Schmelzen ein. Läßt man die Säure längere Zeit im Exsikkator liegen, so bleibt sie bis über 130° unverändert, beginnt dann zu sintern und schmilzt je nach der Schnelligkeit des Erhitzens bei Temperaturen zwischen 145—160° zu einer roten Flüssigkeit.

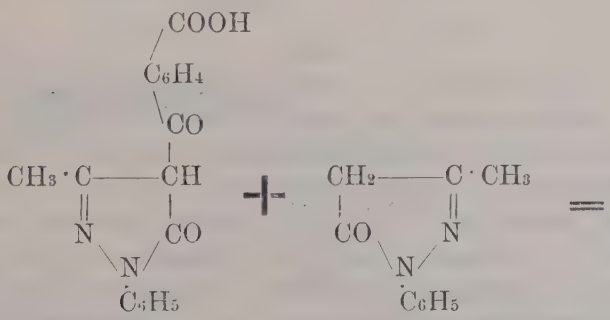
Die Aufspaltungssäure von S_{II} ist in Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform, Essigester, Methylalkohol und Eisessig schon bei gewöhnlicher Temperatur löslich. Schwierig löslich ist sie in Benzol und Wasser, unlöslich in Ligroin. Als Krystallisationsmittel eignen sich Aceton und Methylalkohol; da bei Anwendung von Methylalkohol die Gefahr einer teilweisen Veresterung nahe liegt, so hat Aceton den Vorzug. Zu diesem Zwecke löst man die Rohsäure in Aceton und gibt soviel Wasser zu, daß beim Erhitzen zum Sieden eben noch klare Lösung erfolgt. Beim Erkalten der Lösung

krystallisiert die Aufspaltungssäure von S_{II} in glänzenden, gelbstichigen, flitterigen Blättchen aus, deren Schmelzpunkt je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens wiederum bei 145—160° liegt.

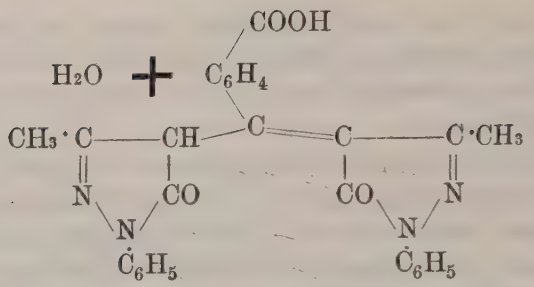
Die von M. Bauer[1]) ausgeführten Analysen ergaben für die Aufspaltungssäure die empirische Zusammensetzung $C_{18}H_{14}N_2O_4$. Mit Essigsäureanhydrid gekocht, geht sie mit roter Farbe in Lösung; beim Erkalten fällt ein dichter Niederschlag von roten Nädelchen (S_{II}) aus. Dieser Vorgang findet seine Erklärung in folgendem Schema:



Von großem Interesse ist ferner die Tatsache, daß es gelingt, durch Zusammenschmelzen äquimolekularer Mengen von Aufspaltungssäure und Phenylmethylpyrazolon unter Wasserabspaltung durch Erhitzen auf etwa 150° S_I aufzubauen. Der Vorgang vollzieht sich nach folgender Gleichung:



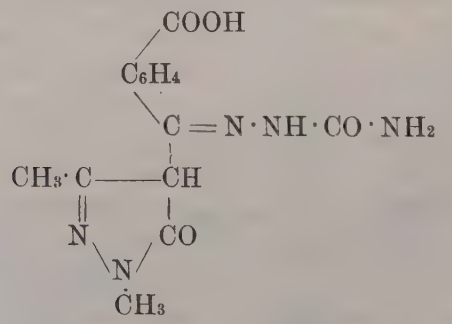
[1]) M. Bauer, Dissert. S. 40.



Ist die Aufspaltungssäure von S_{II} eine Ketonsäure, so muß sie mit Semikarbazid ein Semikarbazon geben, dessen Gewinnung mir auch gelungen ist. Zu seiner Darstellung verfuhr ich folgendermaßen:

0,37 gr salzsaures Semikarbazid wurden in wenig Wasser gelöst und dazu die äquimolekulare Menge von alkoholischem Kaliumacetat (0,33 gr) gegeben. Das Gemisch beider fügte ich zu einer alkoholischen Lösung der molekularen Menge Aufspaltungssäure (1,08 gr) und erwärmte kurze Zeit. Nach etwa eintägigem Stehen schieden sich sehr schöne, lange, weiße Nadeln ab, deren Schmelzpunkt konstant bei 240° lag. Auch die weiteren Krystallisationen besaßen dieselbe Reinheit.

Dem Semikarbazon der Aufspaltungssäure kommt die Formel:



$= C_{19}H_{17}N_5O_4$ zu.

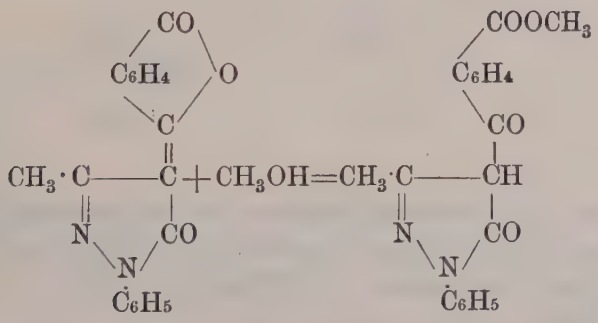
Hiernach enthält das Semikarbazon theoretisch 20,57% N.

Eine Bestimmung des Stickstoffs ergab dementsprechend 20,46 %: 0,2013 gr Substanz lieferten bei 720 mm Druck und 19° C 37,8 ccm feuchten N.

Das so sichergestellte Semikarbazon löst sich verhältnismäßig leicht in Wasser, kalter Natronlauge und Sodalösung, des ferneren in heißer, verdünnter Salzsäure.

Methylester der Aufspaltungssäure von S_{II}.

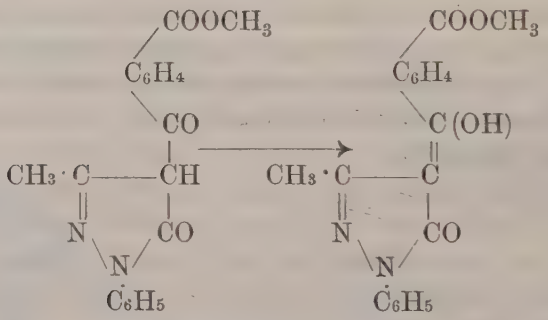
Als Karbonsäure bildet die Aufspaltungssäure von S_{II} auch Ester, deren Gewinnung in gewöhnlicher Weise vorgenommen werden kann. Bemerkenswert ist dabei aber, daß auch S_{II} durch Erhitzen in alkoholischer Suspension unter Einleitung von Salzsäuregas in Ester übergeführt werden kann. Der Einfachheit halber ging ich später immer direkt von S_{II} aus. Die Esterbildung läßt sich hierbei in folgender Weise formulieren:



1 gr S_{II} wurde mit etwa 60 ccm Methylalkohol unter Einleitung von Chlorwasserstoffgas am Rückflußkühler erhitzt; nach etwa halbstündigem Erhitzen war seine Gesamtmasse mit goldgelber Farbe gelöst. Die im Chlorwasserstoffstrom erkaltete Lösung zeigte nach dem Stehen über Nacht keine Veränderung. Mit dem doppelten Volumen Wasser versetzt, schied sich ein weißer, voluminöser Körper ab, der abgenutscht, gut nachgewaschen und auf dem Tonteller getrocknet bei 133° zu einer roten Flüssigkeit

schmolz. Die Ausbeute an Ester betrug 1 gr, war also nahezu quantitativ.

Aus Methylalkohol als vorzüglichem Krystallisationsmittel krystallisierte der Ester nach kurzer Zeit in langen, weißen, wirr übereinander gelagerten Nadeln vom Schmelzpunkt 129—130°. In den übrigen, organischen Lösungsmitteln ist der Körper leicht löslich, in Ligroin unlöslich. In heißer, verdünnter und concentrierter, kalter Salzsäure löst er sich, ebenso in kalter Natronlauge und viel kalter Sodalösung; das Verhalten gegen Soda beweist, daß er auch in der Enolform reagiert im Sinne folgenden Schemas:



Bei der Vorbereitung des Esters für die Analyse zeigte sich, daß er außerordentlich hygroskopisch ist. Erst nach mehrwöchentlichem Liegen im Exsikkator blieb sein Gewicht konstant.

1. 0,266 gr Substz. ergaben 0,6607 gr CO_2 und 0,1211 gr H_2O.
2. 0,2704 » » » 0,6673 » » » 0,1210 » »
3. 0,1654 » » » 0,4090 » » » 0,0750 » »

Die Werte der Stickstoffbestimmungen waren folgende:

4. 0,2509 gr Substanz lieferten bei 719 mm und 18° C 19,2 ccm feuchten N.
5. 0,2800 gr Substanz lieferten bei 719 mm und 19° C 21,6 ccm feuchten N.

Diese Werte in Prozenten ausgedrückt gaben:

	1.	2.	3.	4.	5.
C:	67,74.	67,38.	67,44.	—	—
H:	5,09.	5,00.	5,07.	—	—
N:	—	—	—	8,35.	8,38.

Aus der Formel $C_{19}H_{16}N_2O_4$ berechnet sich für:

C: 67,86 %,
H: 4,76 %,
N: 8,33 %.